



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Oceanografia

Caroline de Araujo Castro Corrêa

**Compostos organoclorados em golfinho-rotador (*Stenella longirostris* Gray,  
1828) da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul  
do Brasil**

Rio de Janeiro

2021

Caroline de Araujo Castro Corrêa

**Compostos organoclorados em golfinho-rotador (*Stenella longirostris* Gray, 1828) da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Oceanografia.

Orientador: Prof. Dr. José Lailson Brito Júnior

Rio de Janeiro

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

C823 Corrêa, Caroline de Araujo Castro  
Compostos organoclorados em golfinho-rotador (*Stenella longirostris* Gray, 1828) da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil. / Caroline de Araujo Castro Corrêa – 2021.  
98 f. : il.

Orientador: José Lailson Brito Júnior  
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Oceanografia.

1. Cetáceo – Contaminação – Brasil, Suldeste – Teses. 2. Compostos organoclorado – Contaminação – Atlantico, Oceano, Costa (Brasil, Sudoeste) – Teses. 3. Golfinho – Bioacumulação – Teses. 4. Pesticidas – Aspectos ambientais – Teses. 5. Contaminação ambiental – Teses. I. Brito Júnior, José Lailson. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Oceanografia. IV. Título.

CDU 599.5(815.3)

Bibliotecária responsável: Fernanda Lobo / CRB-7: 5265

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

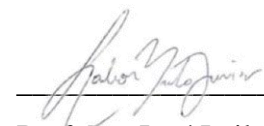
Caroline de Araujo Castro Corrêa

**Compostos organoclorados em golfinho-rotador (*Stenella longirostris* Gray, 1828) da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Oceanografia.

Aprovada em 20 de agosto de 2021.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. José Lailson Brito Júnior

Faculdade de Oceanografia - UERJ



Prof.<sup>a</sup> Dra. Tatiana Lemos Bisi

Faculdade de Oceanografia – UERJ



Prof. Dr. Eduardo Resende Secchi

Instituto de Oceanografia - FURG

Rio de Janeiro

2021

## DEDICATÓRIA

À minha família,  
por todo amor, cuidado e apoio.

## AGRADECIMENTOS

A Deus e a espiritualidade por sempre se fazerem presentes na minha vida e por me ampararem nos momentos mais difíceis. Mantendo-me constantemente com a vibração elevada e dedicada em cada coisa que faço, realizando-a com o coração leve.

À minha família, por toda estrutura fornecida nessa vida lar, saúde, união, amor e presença. Pelo suporte emocional necessário em tantos momentos, pelos afetos, pelas palavras de amor e carinho e pelos estímulos diários a vitória e aprimoramento pessoal.

À minha tia Adriana por toda corrente do bem, força e motivação na vida, e pela ajuda com cronogramas.

Ao professor e orientador Dr. José Lailson Brito Júnior primeiramente pela oportunidade de trabalho em um grande projeto, incentivo na realização e desenvolvimento do mestrado, impulsionando constantemente a escrita dos artigos. E ao longo da jornada pelo apoio incondicional a cada momento de desânimo, sempre acreditando no meu potencial, até mesmo quando eu mesma já não acreditava. Agradeço por toda sua dedicação profissional e pessoal com seus alunos, orientandos, contribuindo de forma ímpar para formação de muitas pessoas e realização de tantos projetos.

Aos professores Alexandre Azevedo, Tatiana Bisi e Haydée Cunha por também fazerem parte dessa construção do MAQUA, por transmitirem seus conhecimentos e serem excelentes profissionais impulsionando seus alunos no desenvolvimento de projetos para o laboratório.

Aos professores Tatiana Bisi e Marcos Bastos pelo acompanhamento e contribuições nos seminários internos ao longo do mestrado.

Aos Drs. Eduardo Secchi, Silvina Botta, Geniffer Troina e Juliana Di Tullio pela coleta das amostras e informações concedidas sobre o projeto Talude. Agradeço também aos demais pesquisadores, alunos e tripulação do navio “Atlântico Sul” da FURG que colaboraram para o desenvolvimento do projeto.

A Chevron Brasil Upstream Frade Ltda por financiar o projeto Talude e a Comissão Interministerial de Recursos do Mar (CIRM) do Brasil que forneceu diesel para o navio em todos os cruzeiros.

A Barbara, Nara e Neto pelos ensinamentos no laboratório, pelas explicações e dicas durante as análises, por sempre estarem disponíveis e dispostos a me ajudar com o

equipamento, com os dados, estatística, revisão de textos e sanar minhas dúvidas. Admiro muito o trabalho de vocês.

A Carolina Dias por ter sido meu primeiro contato e pessoa próxima no laboratório, pelas conversas, incentivos, puxões de orelha, dicas e conselhos dentro e fora do trabalho. Sempre admirei seu bom humor e sua busca em ser sempre impecável com o trabalho.

A Carol, Carlos, Luisa e professora Haydée pelas análises de sexagem dos indivíduos de golfinho-rotador.

A Juliana por ter compartilhado dores e amores de um mestrado com muito trabalho, desde a dificuldade em conciliar tudo e começar a escrever até quando a gente pega no tranco e vai embora matando tudo o que vem pela frente, pela ajuda com os dados e as estatísticas, companhia nas rotinas de laboratório, em viagens de educação ambiental e nas doideiras da vida também.

A Ju, Mariana, Emi, Alice e Letícia pelas risadas eternas, cervejas, barzinhos, blocos de carnaval, forrós, viagens e descobertas em meio a natureza, trazendo toda uma leveza a nossa jornada.

Ao Carlos, pelas explicações em campo, pelas risadas e incentivos no trabalho, tanto no TAC quanto no laboratório durante as análises noite adentro.

A Karina e Ana, pela ajuda na confecção dos mapas.

Ao grupo da Ecotox pelas dicas, revisões, apresentações e troca de artigos.

Aos meus amigos, Mari's, Nat, Willy, Ray, Lu, Jé, Giu, Lari, Raul, Nath, Lana, Glau, Barbara, Brasil por me motivarem, entenderem meu tempo, meus momentos de sumiço, imersão no laboratório e estudos, como também por me resgatarem às vezes para espairar a mente e por serem companheiros incríveis na minha vida.

A Rayane beldade, pessoa incrível que esse mestrado possibilitou conhecer. Agradeço à nossa construção, trocas, vivências e aprendizados. Que venham muito mais.

À minha casa e meu quarto, refúgios de aconchego, onde passei muito tempo de estudo ao longo do mestrado, principalmente durante a pandemia.

A Capes pela concessão da bolsa de mestrado durante um ano no Programa de Pós-Graduação em Oceanografia na UERJ.

Ao André da secretaria da pós e aos professores do PPG/OCN por serem sempre solícitos, buscarem excelência no ensino e compartilharem seus conhecimentos.

Um passo de cada vez, Dá pra fazer!

*Fióti*

A gratidão é a memória do coração

*Antístenes*

Nada é permanente, exceto a mudança.

*Heráclito de Éfeso*



## RESUMO

CORRÊA, Caroline de Araujo Castro. *Compostos organoclorados em golfinho-rotador (Stenella longirostris Gray, 1828) da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil*. 2021. 98 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Os compostos organoclorados são poluentes ubíquos, que possuem grande persistência ambiental, elevada toxicidade e ampla capacidade de transporte. Os padrões de bioacumulação para espécies oceânicas e teias tróficas distante de áreas fonte no Atlântico Sul são pouco conhecidos. Portanto, o objetivo do presente estudo foi avaliar os níveis e o perfil de contaminação por compostos organoclorados (PCBs, DDTs e Mirex) em indivíduos de golfinho-rotador (*Stenella longirostris*) da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil, além de verificar possíveis diferenças geográficas e entre o sexo dos animais. As coletas foram realizadas através do método de biopsia remota em cruzeiros oceanográficos ao longo da área de estudo. As análises químicas foram realizadas em 43 amostras de tecido adiposo subcutâneo segundo metodologia adaptada de Lailson-Brito et al. (2010). Os indivíduos foram divididos considerando os processos oceanográficos das regiões sudeste (n = 33) e sul (n = 10) para que então fosse feita a comparação. Embora os PCBs tenham representado 50% do perfil de contaminação da região sudeste, a outra metade foi representada por pesticidas organoclorados (DDTs e Mirex), indicando forte contribuição dos setores agrícola e industrial nesta região. Para a região sul, os DDTs foram os mais representativos (68%). A concentração mediana de  $\Sigma$ PCB para a região sudeste foi de 5437,3 ng/g lip e para região sul 2159,2 ng/g lip, o  $\Sigma$ DDT foi 4214,6 ng/g lip para sudeste e 3189 ng/g lip para sul, e o Mirex 1273,7 ng/g lip para sudeste e 1392,6 ng/g lip para o sul. Diferenças significativas entre as regiões foram observadas apenas entre as concentrações do  $\Sigma$ PCB. As concentrações de Mirex estão entre as maiores já reportadas para os cetáceos do sul-sudeste brasileiro. No perfil de contaminação dos PCBs o predomínio foi de compostos hexaclorados, destacando-se os congêneres mais recalcitrantes PCBs 153, 138 e 180. O p,p' DDE predominou no perfil de contaminação dos DDTs, indicando contaminação histórica. Apenas o Mirex apresentou diferenças significativas nas concentrações entre machos e fêmeas. A análise discriminante foi realizada para avaliar possíveis diferenças geográficas no perfil de contaminação dos indivíduos coletados ao longo da área de estudo. Foram identificados três agrupamentos (Cabo Frio, RJ/SP e Área Sul), sugerindo diferenças ecológicas através do uso de distintas áreas de forrageamento por esses animais. Os locais desses agrupamentos coincidem com zonas onde já foram reportadas maior densidade de cetáceos e suas presas, as quais estão diretamente relacionadas com a ocorrência de características oceanográficas de mesoescala, tais como ressurgências, presença de vórtices, meandros, confluências e influência de plumas costeiras. Isso indica que esses processos são fundamentais para o aumento da produtividade local, aglomeração de presas, desenvolvimento de teias tróficas oceânicas e diferenciação na distribuição desses contaminantes.

Palavras-chave: Contaminação. Pesticidas. Bifenilas Policloradas. Biopsia. Bioacumulação. Cetáceos. Sentinela. Oceano Atlântico Sudoeste.

## ABSTRACT

CORRÊA, Caroline de Araujo Castro. *Organochlorine compounds in spinner dolphins (Stenella longirostris Gray, 1828) on the outer continental shelf and continental slope of the southeastern and southern regions of Brazil*. 2021. 98 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Organochlorine compounds are ubiquitous pollutants, which possess a great environmental persistence, high toxicity, and wide transport capability. The bioaccumulation patterns for oceanic species and trophic webs far from source areas in the South Atlantic are poorly understood. The present study aimed to evaluate levels and contamination profile of organochlorine compounds (PCBs, DDTs and Mirex) in spinner dolphin (*Stenella longirostris*) from the outer continental shelf and slope of southeastern and southern regions of Brazil, as well as verify possible geographical and sexual differences. Sampling was performed using the remote biopsy method on oceanographic cruises throughout the study area. Chemical analyzes were performed in 43 subcutaneous adipose tissue according to the methodology adapted from Lailson-Brito et al. (2010). The specimens were grouped considering oceanographic processes of southeast (n = 33) and south (n = 10) regions. Although PCBs represented 50% of the contamination profile of the southeast region, organochlorine pesticides (DDTs and Mirex) were also important, indicating a strong contribution from agricultural and industrial activities in this region. Meanwhile, for the southern region, DDTs were the most representative (68%). The median concentration of  $\Sigma$ PCB for the southeast region was 5437.3 ng/g lip and for the southern region 2159.2 ng/g lip,  $\Sigma$ DDT was 4214.6 ng/g lip in the southeast and 3189 ng/g lip in the south, and Mirex 1273.7 ng/g lip in the southeast and 1392.6 ng/g lip in the south. Significant differences between regions were observed only for  $\Sigma$ PCB. Mirex concentrations are among the highest reported for cetaceans in the region. In PCBs contamination profile, hexachlorinated compounds were predominant, especially the most recalcitrant congeners PCBs 153, 138, and 180. p,p' DDE predominated at DDTs contamination profile, indicating historic contamination. Only Mirex presented significant differences in concentrations between males and females. The discriminant analysis was carried out to assess possible geographical differences in the contamination profile of the individuals collected throughout the study area. Three assemblages (Cabo Frio, RJ/SP, and South Area) were identified, suggesting ecological differences associated with the use of different foraging areas by these individuals. The habitat uses of these groups coincide with higher cetacean's density areas, and therefore, also shows a high prey density. This result is related to the occurrence of mesoscale oceanographic processes, such as upwellings, presence of eddies, meanders, confluences zone, and the influence of coastal plumes. Therefore, these processes are essential for the increase of local productivity, prey aggregation, development of oceanic trophic webs, and result in different distribution patterns of these contaminants.

Keywords: Contamination. Pesticides. Polychlorinated biphenyls. Biopsy. Bioaccumulation. Cetaceans. Sentinel. Southwest Atlantic Ocean.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura molecular dos isômeros de DDT, DDD e DDE.....	25
Figura 2 –	Estrutura molecular do Mirex.....	26
Figura 3 –	Estrutura molecular geral dos PCBs.....	27
Figura 4 –	Distribuição espacial global das subespécies de <i>Stenella longirostris</i> .....	35
Figura 5 –	Indivíduos de golfinho-rotador .....	36
Figura 6 –	Mapa da área de estudo dividida entre as regiões sudeste e sul de acordo com o Cabo de Santa Marta.....	39
Figura 7 –	Mapa da área de estudo com os pontos de coleta na plataforma externa e talude continental.....	43
Figura 8 -	Mapa da área de estudo indicando os subgrupos utilizados na análise discriminante.....	51
Figura 9 –	Gráfico das concentrações medianas de $\Sigma$ PCB, $\Sigma$ DDT e Mirex em tecido adiposo subcutâneo de golfinho-rotador das regiões sudeste e sul do Brasil.....	54
Figura 10 –	Perfil geral de contaminação por $\Sigma$ PCB, $\Sigma$ DDT e Mirex dos indivíduos de golfinho-rotador coletados ao longo da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil.....	54
Figura 11 –	Perfil de contribuição percentual dos 14 congêneres de PCBs quantificados nos indivíduos de golfinho-rotador coletados ao longo da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil.....	55
Figura 12 –	Perfil de contribuição percentual considerando o grau de cloração dos PCBs nos indivíduos de golfinho-rotador coletados ao longo da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil.....	55
Figura 13 –	Perfil de contribuição percentual de DDT e seus metabólitos em indivíduos de golfinho-rotador coletados ao longo da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil.....	56
Figura 14 –	Gráfico da análise discriminante e das separações observadas através das variáveis canônicas realizado para os indivíduos de golfinho-	

	rotador coletados na plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil.....	59
Figura 15 –	Gráfico das concentrações medianas de $\Sigma$ PCB, $\Sigma$ DDT e Mirex em machos e fêmeas de golfinho-rotador coletados nas regiões sudeste e sul do Brasil.....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Identificação das amostras de <i>Stenella longirostris</i> coletadas ao longo da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil durante as expedições oceanográficas.....	44
Tabela 2 –	Limites de detecção para cada composto analisado em ng/mL.....	50
Tabela 3 –	Limites de quantificação para cada composto analisado em ng/g.....	50
Tabela 4 –	Concentração dos compostos organoclorados analisados em indivíduos de golfinho-rotador da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil ( $\Sigma$ PCB, $\Sigma$ DDT e Mirex) .....	52
Tabela 5 –	Percentual de classificação dos grupos coletados na plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil.....	58
Tabela 6 –	Valor de F, distância de Mahalanobis ( $D^2$ ) e significância das distâncias entre as regiões coletadas na plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil.....	58
Tabela 7 –	Concentração dos compostos organoclorados analisados ( $\Sigma$ PCB, $\Sigma$ DDT e Mirex) em indivíduos machos e fêmeas de golfinho-rotador de golfinho-rotador do talude das regiões sudeste e sul do Brasil.....	60
Tabela 8 –	Tabela revisional reportando concentrações de compostos organoclorados em indivíduos de golfinho-rotador no mundo.....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Água costeira
ACAS	Água Central do Atlântico Sul
AT	Água tropical
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
CB	Corrente do Brasil
CBM	Confluência Brasil-Malvinas
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CF	Cabo Frio
CM/F	Corrente das Malvinas/Falklands
COD	Carbono orgânico dissolvido
CSM	Cabo de Santa Marta
DDD	Diclorodifenildicloroetano
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DP	Desvio padrão
EI	<i>Eletron impact</i>
ECOMEGA	Laboratório de Ecologia e Conservação da Megafauna Marinha
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
EUA	Estados Unidos da América
F	Fêmea
FURG	Universidade Federal do Rio Grande
GC	Gas chromatography
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICMBio	Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade
ID	Identificação
IUCN	<i>International Union for Conservation of Nature</i>
lip.	Peso lipídico

LD	Limite de detecção
LP	Lagoa dos Patos
LQ	Limite de quantificação
M	Macho
MAQUA	Laboratório de Mamíferos Aquáticos e Bioindicadores “Professora Izabel Maria Gonçalves do Nascimento Gurgel”
Máx	Máximo
Med	Mediana
Mín	Mínimo
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MO	Matéria orgânica
MP	Material particulado
MS	<i>Mass spectrometry</i>
n	Número amostral
N	Norte
NA	Não analisado
NCBI	<i>National Center for Biotechnology Information</i>
NE	Nordeste
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
ONU	Organização das Nações Unidas
PCB	Bifenila policloradas
PCR	<i>Polymerase chain reaction</i>
PMC	Projeto de Monitoramento de Cetáceos
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
POPs	Poluentes orgânicos persistentes
PR	Estado do Paraná
RJ	Estado do Rio de Janeiro
RP	Estuário do Rio da Prata
RS	Estado do Rio Grande do Sul
S	Região Sul
Sal.	Salinidade
SC	Santa Catarina

SE	Região Sudeste
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i>
SP	São Paulo
SRM	<i>Standard Reference Material</i>
T	Temperatura
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UNEP	<i>United Nations Environment Programme</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>



## LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
$\Sigma$	Somatório
ng	Nanograma
g	Gramma
$C_{14}H_9Cl_5$	Fórmula empírica do DDT
$\alpha$	Alfa
$\beta$	Beta
$\gamma$	Gama
$\delta$	Delta
>	Maior
Kg	Kilograma
Ton	Tonelada
$C_{10}Cl_{12}$	Fórmula empírica do Mirex
$C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$	Fórmula empírica geral dos PCBs
Kow	Coefficiente de partição octanol-água
Km	Quilômetro
<	Menor
cm	Centímetro
m	Metro
~	Aproximadamente
-	Menos
°C	Graus Celsius
$\mu L$	Microlitro
mM	Milimolar
$MgCl_2$	Cloreto de Magnésio
$\mu M$	Micromolar
min.	Minutos
$Na_2SO_4$	Sulfato de sódio anidro
mL	Mililitro
x	multiplicação

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
rpm	rotações por minuto
%Lip.	Conteúdo Lipídico
mm	Milímetros
µm	Micrômetro
psi	Pressão em libra-força por polegada quadrada
±	Mais ou menos
p	significância
pg	picograma
L	Litro
≤	Menor ou igual
p.u	Peso úmido

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	21
1	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	23
1.1	<b>Compostos organoclorados</b> .....	23
1.1.1	<u>Pesticidas organoclorados</u> .....	23
1.1.1.1	DDT e seus metabólitos.....	24
1.1.1.2	Mirex.....	26
1.1.2	<u>Bifenilas policloradas (PCBs)</u> .....	27
1.2	<b>Poluentes orgânicos persistentes (POPs) e a Convenção de Estocolmo</b> .....	28
1.3	<b>Os compostos organoclorados no ambiente</b> .....	29
1.4	<b>Mamíferos marinhos como sentinelas ambientais</b> .....	31
2	<b>O GOLFINHO-ROTADOR</b> .....	34
3	<b>OBJETIVOS</b> .....	38
3.1	<b>Geral</b> .....	38
3.2	<b>Específicos</b> .....	38
4	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	39
4.1	<b>Área de estudo</b> .....	39
4.2	<b>Amostragem</b> .....	42
4.3	<b>Análise de sexagem molecular</b> .....	45
4.4	<b>Análise de compostos organoclorados</b> .....	45
4.4.1	<u>Descontaminação de vidrarias e materiais</u> .....	46
4.4.2	<u>Procedimento de extração</u> .....	46
4.4.3	<u>Determinação de conteúdo lipídico</u> ...	47
4.4.4	<u>Etapas de purificação</u> .....	47
4.4.5	<u>Condições cromatográficas</u> .....	47
4.4.6	<u>Soluções padrão</u> .....	48
4.4.7	<u>Identificação e quantificação de analitos</u> .....	48
4.4.8	<u>Controle de qualidade</u> .....	49
4.4.9	<u>Limite de detecção e limite de quantificação</u> .....	49
4.5	<b>Análise estatística e tratamento dos dados</b> .....	50
5	<b>RESULTADOS</b> .....	52

5.1	<b>Concentração e perfil de bioacumulação de compostos organoclorados em golfinho-rotador nas regiões sudeste e sul do Brasil.....</b>	52
5.1.1	<u>PCBs.....</u>	54
5.1.2	<u>DDT e seus metabólitos.....</u>	56
5.1.3	<u>Mirex.....</u>	57
5.2	<b>Diferenças entre os perfis de bioacumulação.....</b>	57
5.3	<b>Diferenças entre bioacumulação de compostos organoclorados e sexo dos indivíduos.....</b>	59
6	<b>DISCUSSÕES.....</b>	61
6.1	<b>Perfil de bioacumulação de golfinho-rotador das regiões sudeste e sul do Brasil.....</b>	61
6.1.1	PCBs.....	62
6.1.2	DDTs.....	64
6.1.3	Mirex.....	66
6.2	<b>Diferenciação geográfica.....</b>	68
6.3	<b>Influência do sexo no padrão da acumulação de compostos organoclorados.....</b>	71
6.4	<b>Panorama global de contaminação da espécie.....</b>	72
6.4.1	<u>Contaminação por compostos organoclorados em populações de golfinho-rotador.....</u>	72
	<b>CONCLUSÕES.....</b>	77
	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	78
	<b>RECOMENDAÇÕES.....</b>	79
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	80
	<b>APÊNDICE - Tabela revisional das concentrações de Mirex em ng/g lip reportadas em odontocetos das regiões sudeste e sul do Brasil.....</b>	98

## INTRODUÇÃO

Os compostos organoclorados são historicamente conhecidos e foram amplamente utilizados desde o século passado. Suas principais aplicações estão relacionadas ao controle de pragas na agricultura e vetores de doenças, através do uso de pesticidas organoclorados, como os diclorodifeniltricloroetanos (DDTs) e Mirex (FLORES et al., 2004; NURO, 2018). Na área industrial, as bifenilas policloradas (PCBs) foram aplicadas principalmente em capacitores, transformadores e fluidos hidráulicos devido à sua capacidade isolante térmica (PENTEADO; VAZ, 2001; IARC, 2016).

Como consequência de sua grande estabilidade e persistência ambiental, ampla capacidade de distribuição e elevada toxicidade, esses compostos foram classificados como Poluente Orgânicos Persistentes (POPs), e são mundialmente regulados pela Convenção de Estocolmo desde 2004 (UNEP, 2001; UNEP, 2018). Apesar do longo tempo de banimento e regulação, a problemática com esses compostos é atual, uma vez que elevadas concentrações ainda são encontradas no ambiente e na biota, com principais efeitos associados a alterações endócrinas, reprodutivas e imunológicas (DESFORGES et al., 2016, 2018; SAFE, 2000).

Esses poluentes podem bioacumular nos organismos e biomagnificar ao longo das teias tróficas, cujos animais de topo de cadeia apresentam altas concentrações (AGUILAR; BORRELL; PASTOR, 1999; POPEK et al., 2018). Como são compostos lipofílicos, tendem a ficar estocados em tecidos gordurosos, como o tecido adiposo subcutâneo. Portanto, devido a esta camada espessa de gordura, elevada posição trófica, alta longevidade e distribuição, os cetáceos são considerados animais sentinelas da poluição ambiental (MOORE, 2008; HAZEN et al., 2019).

Apesar de muitos trabalhos reportarem a contaminação de compostos organoclorados em cetáceos de hábito costeiro ao redor do mundo, poucos são os que avaliaram os perfis de contaminação para espécies e teias tróficas oceânicas e de mar profundo (e. g. DIRTU et al., 2016, LAILSON BRITO et al., 2012; PINZONE et al., 2015; ROMERO-ROMERO, et al., 2017). O perfil de contaminação ou bioacumulação corresponde à composição de compostos encontrada em cada indivíduo e está predominantemente relacionado com o seu local de alimentação, uma vez que esta é a principal via de contaminação (AGUILAR, 1987; PETERSON, 2015). Assim, teias tróficas diferentes apresentam proporções distintas de compostos, revelando uma “assinatura” específica para cada local (LYONS et al., 2019).

O ambiente marinho tende a ser o destino final dos compostos organoclorados. Estes são dispersados pela circulação atmosférica e oceânica (DACHS et al., 2002), alcançando inclusive, áreas mais remotas (LOHMANN et al., 2007; JAMIESON et al., 2017). Dessa forma, as características oceanográficas podem influenciar na distribuição e concentração desses poluentes nas massas d'água e na biota ali presente (LOHMANN & BELKIN, 2014). Para além de considerar como a dinâmica oceanográfica pode influenciar ou não nesses perfis, também é fundamental avaliar quais outros fatores (p.ex. sexo, área geográfica, distância de áreas fonte, capacidade de dispersão dos poluentes) podem estar contribuindo para essa diferenciação.

A plataforma externa e o talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil estão sob domínio de diferentes regimes oceanográficos que favorecem a manutenção de teias tróficas oceânicas e a diversidade de animais de elevado nível trófico, como os odontocetos (DI TULLIO, et al., 2016). Ademais, a porção continental dessa mesma área é conhecida por ser bem desenvolvida e possuir elevada densidade demográfica (IBGE, 2011), contribuindo para o aporte de contaminantes no ambiente marinho.

Apesar da existência de trabalhos de abordagem ecológica envolvendo a espécie *Stenella longirostris* no Brasil (e. g. AMARAL et al., 2015; DI TULLIO, 2016; ZERBINI et al., 2004), não existem muitas publicações de estudos de contaminantes na mesma região (DORNELES et al., 2007; 2010; SANTOS-NETO et al., 2014). Tal fato é decorrente da escassez de amostras, já que é uma espécie de hábito oceânico. Trabalhos como o presente estudo auxiliam na conservação da espécie, uma vez que contribuem para a ampliação do conhecimento sobre ela, permitindo uma real avaliação da sua situação para tomada de decisões.

Como os padrões de bioacumulação e biomagnificação para espécies oceânicas e teias tróficas distante de áreas fonte no Atlântico sul são pouco conhecidos, o presente trabalho tem como objetivo avaliar as concentrações e os perfis de contaminação de compostos organoclorados da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil, comparando regiões com características oceanográficas distintas, utilizando o golfinho-rotador (*Stenella longirostris*), como espécie sentinela. O presente trabalho é o primeiro a realizar uma análise mais detalhada, em termos de número amostral, a respeito da contaminação de compostos organoclorados para a espécie no Oceano Atlântico Sudoeste.

## 1 REFERENCIAL TEÓRICO

### 1.1 Compostos Organoclorados

Os compostos organoclorados são substâncias produzidas pelo homem constituídas basicamente por moléculas de carbono, hidrogênio e cloro, e compreendem uma variedade de formulações químicas. Por sua complexidade não são facilmente degradados no meio ambiente, assim podem ser encontrados em diversos compartimentos ambientais (NURO, 2018).

Devido à sua ampla variedade estrutural, possuem propriedades físico-químicas diferentes, o que permite uma gama de aplicações, assim, seus principais usos estão relacionados ao controle de pragas na agricultura e vetores de doenças, através dos pesticidas organoclorados, como os DDTs e Mirex; e na área industrial e urbana, as chamadas bifenilas policloradas (PCBs) (NURO, 2018).

#### 1.1.1 Pesticidas organoclorados

A história dos pesticidas organoclorados teve seu início marcado concomitantemente com a Segunda Guerra Mundial (1939-1945). Período conhecido também pelo acontecimento de várias epidemias e doenças que causavam alta mortalidade, e que possuíam insetos como vetores de transmissão, tais como o tifo, transmitido pelo piolho, e a malária, transmitida pelo mosquito *Anopheles* sp. (JUKES, 1969). Dessa forma, uma série de compostos com característica inseticida começaram a ser descobertos e desenvolvidos. O primeiro deles foi o diclorodifeniltricloroetano (DDT), que apesar de ter sido inicialmente sintetizado por Othmar Zeidler em 1874, seu efetivo potencial como inseticida foi descoberto apenas em 1940 pelo cientista Paul Muller da empresa suíça Geigy (FLORES et al., 2004; METCALF, 1973; ENSLEY, 2018).

Em seguida, a partir da década de 50 os pesticidas organoclorados ganharam novas aplicações como herbicidas, fungicidas e inseticidas no controle de pragas na agricultura. Nessa época, o estímulo ao desenvolvimento da agricultura e a chamada Revolução Verde

tenham como objetivo aumentar a produção de alimentos, utilizando-se de insumos químicos, tais como agrotóxicos e fertilizantes (HARWOOD, 2019; SERRA et al., 2016).

Apesar do DDT ter sido um dos compostos de maior destaque dentre os organoclorados, outros pesticidas foram produzidos e utilizados no mundo, especialmente em países tropicais, e ao longo da América do Sul (D'AMATO; TORRES; MALM et al., 2002; MNIF, 2011). Apesar do seu banimento ter ocorrido antes dos anos 2000, ainda são detectáveis em níveis que podem causar danos ao meio ambiente (GIRONES et al., 2020).

#### 1.1.1.1 DDT e seus metabólitos

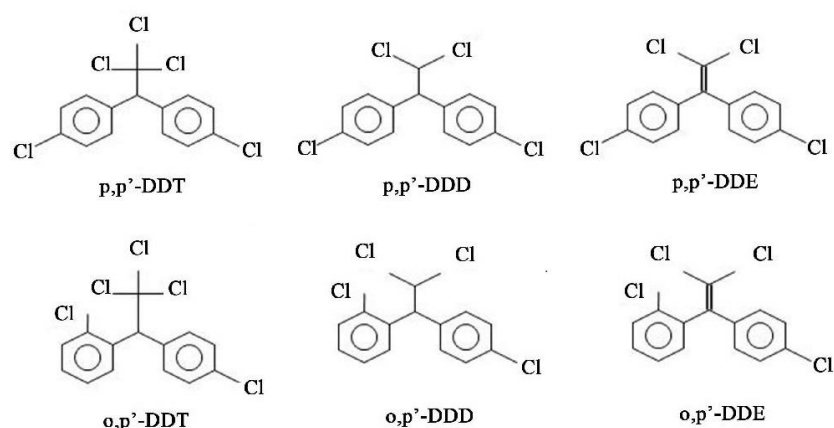
O Diclorodifeniltricloroetano (DDT) é um composto branco, insípido, inodoro, sólido e possui a fórmula empírica  $C_{14}H_9Cl_5$  (WHO, 1989). Dicofano, Neocid, Genitox e Zerdane são alguns dos nomes comerciais sob os quais o DDT foi vendido (CETESB, 2018), e é considerado um dos pesticidas mais utilizados e estudados do século XX (D'AMATO; TORRES; MALM, 2002).

Além do DDT, existem também seus metabólitos, que apresentam propriedades químicas similares: o diclorodifenildicloroetano (DDD), que foi igualmente produzido e utilizado como inseticida, porém em menor escala, e o diclorodifenildicloroetileno (DDE), que apesar de não possuir uso comercial, é muito encontrado no ambiente (ASTDR, 2019). Ambos os metabólitos são formados pela dehidrocloração do DDT, através de processos de degradação química ou biológica (AISLABIE; RICHARDS; BOUL, 1997; THOMAS; OU; ALL-AGELY, 2008). O DDE, por sua vez, é o mais resistente à degradação, podendo ser encontrado no ambiente em concentrações maiores que o próprio DDT, servindo assim como um indicador de contaminação em seres vivos expostos a esses compostos (ASTDR, 2019; D'AMATO; TORRES; MALM, 2002).

Para além dos seus metabólitos, a estrutura química do DDT permite a formação de isômeros, que também são avaliados em estudos ambientais. Os isômeros mais comuns são: p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, o,p'-DDD, p,p'-DDE e o,p'-DDE (Figura 1). Na formulação comercial do DDT são encontrados um conjunto desses compostos, geralmente na seguinte proporção: p,p'-DDT (77,1%), o,p'-DDT (14,9%), p,p'-DDD, (0,3%), o,p'-DDD (0,1%) e impurezas (3,5%) (ASTDR, 2019; WHO, 1989).



Figura 1 - Estrutura molecular dos isômeros de DDT, DDD e DDE.



Fonte: Adaptado de Ramírez-Elías et al., 2016.

Conforme citado anteriormente, as principais aplicações do DDT ocorreram a partir da Segunda Guerra Mundial na prevenção de epidemias de tifo, transmitidas por piolho, em programas de combate a doenças tropicais, como a malária e leishmaniose, transmitidas por mosquitos, e como pesticida no controle de pragas na agricultura. Devido à sua elevada eficiência e baixo custo foi amplamente empregado em todo o mundo principalmente entre 1945 e 1970 (D'AMATO; TORRES; MALM, 2002).

Em 1962, a publicação do livro “Primavera Silenciosa”, da bióloga Rachel Carson, representou um marco histórico quanto aos impactos ambientais causados pelo DDT. Nesse livro ela descreveu alguns efeitos desse composto no ambiente, principalmente em espécies que não eram seu alvo principal. Foram relatados danos a insetos importantes para agricultura, por exemplo, as abelhas. E foi observado também o declínio populacional da águia americana, através do enfraquecimento das cascas dos ovos desses animais, revelando assim, a entrada desse composto nas teias alimentares. A autora destacou também a contaminação iminente dos alimentos oriundos da agricultura após a aplicação de DDT (CARSON, 1962).

Durante esse período diversos estudos começaram a ser realizados, evidenciando a persistência e toxicidade desses compostos no meio ambiente e seus impactos a saúde ambiental e humana. Desta forma, seu uso começou a ser banido em vários países a partir de 1971 e novos produtos começaram a ser produzidos para substituí-lo (GUIMARÃES; ASMUS; MEYER, 2007; ASTDR, 2019).

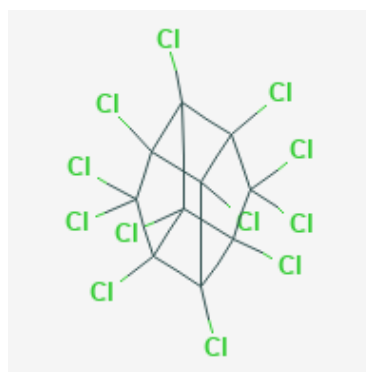
Estima-se que a produção mundial cumulativa de DDT tenha sido de 2,8 milhões de toneladas, e que metade seja atribuída apenas aos Estados Unidos (UNEP 2015; ASTDR, 2019). No Brasil, a produção estimada entre 1959 e 1982 foi a cerca de 75,5 mil toneladas (ALMEIDA et al., 2007), e seu banimento a nível nacional ocorreu em 1985 (GUIMARÃES;

ASMUS; MEYER, 2007). Atualmente seu uso ainda é permitido para pulverização, em ambientes fechados, no combate à malária em países mais ameaçados por esse problema de saúde, como o Brasil, por exemplo (GUIMARÃES; ASMUS; MEYER, 2007; WHO, 2015).

#### 1.1.1.2 Mirex

O Mirex é um composto sólido, cristalino, branco e inodoro, também conhecido pelo nome dodecacloro, o qual é a matéria prima da sua formulação comercial (CETESB, 2017). Possui fórmula química  $C_{10}Cl_{12}$  e uma estrutura molecular bem complexa (Figura 2), o que o torna um dos pesticidas mais estáveis no ambiente (RITTER et al., 1995; ATSDR, 2020).

Figura 2 - Estrutura molecular do Mirex.



Fonte: NCBI, 2020.

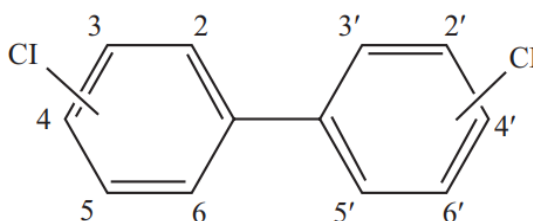
Esse composto foi sintetizado em 1946, mas introduzido comercialmente apenas em 1959. O Mirex foi aplicado principalmente como inseticida contra formigas-de-fogo, cupins e outros insetos, afetando diretamente o estômago desses organismos. Também foi utilizado como retardante de chamas na indústria (RITTER et al., 1995; ATSDR, 2020).

Apesar do Mirex nunca ter sido produzido no Brasil, ele foi importado por empresas nacionais. Estima-se que essa importação tenha sido cerca de 300 toneladas e a sua proibição ocorreu em 1992 (YOGUI et al., 2010; CETESB, 2017).

### 1.1.2 Bifenilas policloradas (PCBs)

As bifenilas policloradas compõem um grupo de hidrocarbonetos clorados sintéticos formados por 2 anéis aromáticos conectados através de uma ligação simples de carbono, contendo de 1 a 10 átomos de cloro (WHO, 2003). Sua fórmula molecular geral é  $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ , onde n é o número de átomos de cloro nos dois anéis (PENTEADO; VAZ, 2001; IARC, 2016) (Figura 3).

Figura 3 - Estrutura molecular geral dos PCBs



Fonte: FAROON; RUIZ, 2016.

Dependendo do número de átomos de cloro de uma molécula (grau de cloração) e da sua disposição estrutural, é possível obter até 209 compostos diferentes, chamados congêneres (IARC, 2016). Os produtos comerciais são constituídos por misturas desses congêneres, dos quais apenas 130 fazem parte. Aroclor e Ascarel são as marcas registradas mais conhecidas a nível internacional e no Brasil, respectivamente (PENTEADO e VAZ, 2001; IARC, 2016).

Os PCBs são encontrados como líquidos oleosos ou substâncias sólidas, de forma inodora e com coloração variando de incolor a amarelo claro (ASTDR, 2000). Devido à sua propriedade de elevada estabilidade térmica foram utilizados principalmente como fluidos dielétricos em capacitores e transformadores (FAROON; RUIZ, 2016). Outros usos dos PCBs estão associados a plastificantes, tintas e fluidos hidráulicos (MINER et al., 2017).

Eles foram inicialmente sintetizados por volta de 1800 na Alemanha, no entanto, sua produção e aplicação industrial apenas se intensificaram a partir de 1920 (PENTEADO e VAZ, 2001). Nos Estados Unidos, a empresa Monsanto se destacou como maior produtora de PCBs entre 1930 e 1977, quando começaram as primeiras restrições de uso devido às evidências de que esses compostos causavam efeitos deletérios no ambiente (ASTDR, 2000).

Estima-se que a produção mundial de PCBs tenha sido de 1.200.000 toneladas. No Brasil, não há registros de produção, sendo todo o produto importado principalmente dos Estados Unidos e Alemanha (PENTEADO; VAZ, 2001). Estima-se que o estoque brasileiro

seja de 80.000 toneladas, e ainda são encontrados outros milhares de toneladas como passivo ambiental e em equipamentos ainda em funcionamento (ALMEIDA et al., 2007).

A Portaria Interministerial 19, de 2 de janeiro de 1981, proibiu a fabricação, comércio e uso de PCBs no território brasileiro, porém permitiu a continuidade do uso de equipamentos em funcionamento, até sua substituição (PENTEADO; VAZ, 2001). Atualmente, objetiva-se a erradicação de uso até 2025 e destinação ambiental adequada até 2028 (MMA, 2015; UNEP, 2018).

## 1.2 Poluentes orgânicos persistentes (POPs) e Convenção de Estocolmo

A problemática associada ao uso dos compostos organoclorados iniciou a partir da década de 60. O livro supracitado “Primavera Silenciosa” de Rachel Carson, representou um marco histórico quanto à questão ecotoxicológica inicialmente nos Estados Unidos e posteriormente no mundo. Além de terem sido encontrados em diversas matrizes ambientais, vários efeitos deletérios foram sendo descobertos a nível global tendo como agentes causadores os compostos em questão, e assim os países através dos seus órgãos ambientais começaram a banir sua produção e uso (JAYARAJ; MEGHA; SREEDEV, 2016; JONES; DE VOOGT, 1999; CETESB, 2020).

As décadas de 70 a 90 foram marcadas pela criação de medidas regulatórias dessas substâncias em vários países, até que em 1995, o Conselho de Administração do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) aprovou uma lista reconhecendo 12 compostos químicos como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Buscavam-se providências para reduzir e eliminar suas emissões, e assim, foi iniciado um processo para o estabelecimento de uma convenção internacional (CETESB, 2020; UNEP, 2018).

Enfim, em 2001, a Organização das Nações Unidas (ONU) reconheceu a listagem das substâncias definidas como POPs, assim como, os efeitos deletérios associados a cada uma delas e a importância da tomada de medidas internacionais para mediação do problema. Esse acordo ficou conhecido como Convenção de Estocolmo e teve como objetivo eliminar, proibir e restringir o uso e produção desses compostos químicos, visando à proteção da saúde humana e ambiental. A Convenção foi adotada e aberta para assinaturas em 22 de maio de 2001, entrou em vigor em 17 de maio de 2004, e atualmente, 183 países são signatários (UNEP, 2001; UNEP, 2018).

O texto da convenção é composto por 30 artigos e 3 anexos que estabelecem medidas mais específicas para cada caso: o Anexo A é direcionado à proibição e eliminação, o Anexo B, visa à restrição de produção e uso, e o anexo C, é voltado a redução e eliminação da liberação de compostos que são produzidos de forma não intencional. A cada dois anos o texto da convenção é revisado e são adicionados novos compostos. A Convenção de Estocolmo iniciou-se com a determinação de 12 POPs iniciais, chamados de “Dirty Dozen”, e dentre eles estavam os organoclorados PCBs, DDTs e Mirex. Atualmente a listagem conta com 30 poluentes (UNEP, 2019). As quatro características principais desses compostos são alta estabilidade e resistência à degradação ambiental, grande capacidade dispersiva, lipofilicidade e elevada toxicidade (UNEP, 2018).

Apesar desses poluentes terem sido banidos há cerca de 40 anos em diversos países e serem regulados há mais de uma década pela convenção, os POPs são ubíquos, já tendo sido encontrado em diversas matrizes bióticas e abióticas. Atualmente, ainda são observadas altas concentrações, sendo assim conhecidos como poluentes legados, causando efeitos adversos à saúde humana e animal (JONES; DE VOOGT, 1999; DACHS; MÉJANELLE, 2010; GIOIA et al., 2011; ENSLEY, 2018). Dessa forma, esse tema se mostra altamente relevante e muito atual, havendo necessidade de estudos contínuos sobre o assunto.

### **1.3 Os compostos organoclorados no ambiente**

A entrada dos compostos organoclorados para o ambiente ocorre por meio de fontes múltiplas e difusas em atividades industriais e agrícolas, através do uso direto deliberado, combustão, produção, liberação não intencional, descartes, efluentes e volatilização (JONES; DE VOOGT, 1999; LOHMANN et al., 2007).

A principal propriedade que permite seu transporte por longas distâncias é a semivolatilidade. Ela favorece a transformação de um composto para fase gasosa, em que é adsorvido em partículas atmosféricas, entrando nas células de circulação. Nesse caso, a temperatura possui um papel fundamental no transporte e no controle da dinâmica global desses poluentes (JONES; DE VOOGT, 1999; DACHS et al., 2002; LOHMANN et al., 2007). A evaporação geralmente ocorre nas regiões mais quentes tropicais e subtropicais, enquanto a deposição ocorre em locais mais frios e de maior latitude, esse fenômeno cíclico é conhecido como efeito gafanhoto ou destilação global (SADLER; CONNELL, 2012; WANIA;

MACKAY, 1996). E favorece o seu transporte por todo globo, permitindo sua presença em locais remotos e longe de áreas fonte, onde se acumulam em ecossistemas terrestres e aquáticos (GESAMP, 2009; SADLER; CONNELL, 2012; UNEP, 2018). Os compostos mais leves (mais voláteis), possuem facilidade em serem transportados às maiores distâncias e em maior velocidade, enquanto os compostos mais pesados (menos voláteis), tendem a ficar retidos próximos às áreas fonte, por possuírem menor capacidade de dispersão (WANIA; MACKAY, 1996; GIOIA et al., 2011; SCHERINGER, 2008).

Outra forma importante de transporte ocorre através da circulação oceânica. O ambiente marinho é conhecido por ser o destino final desses compostos, que ali adentram principalmente pelo aporte atmosférico, e de efluentes domésticos, industriais e agrícolas (DACHS et al., 2002; DORNELES et al., 2007; LOHMANN; BELKIN, 2014). Devido à sua característica hidrofóbica, eles tendem a se aderir ao material particulado e à matéria orgânica, sendo encontrados na biota e no sedimento, podendo ainda estar associados ao carbono orgânico dissolvido (COD) (WANG et al., 2016). Os compostos organoclorados também são conhecidos por sua lipofilicidade, o que facilita a sua adesão ao tecido adiposo no corpo dos organismos (JONES; DE VOOGT, 1999; LANGENBACH, 2013). Esses compostos possuem grande capacidade de bioacumular durante a vida dos animais e biomagnificar ao longo da teia trófica, assim, animais de topo de cadeia e predadores, como aves e mamíferos marinhos apresentam elevadas concentrações dessas substâncias (MACKAY; FRASER, 2000; AMAP, 2014; KELLY et al., 2007; GREEN; LARSON, 2016). Nos oceanos, os compostos organoclorados podem ser transportados pelas dinâmicas de circulação local e global, e ainda por presas migratórias contaminadas que se deslocam das áreas costeiras até áreas mais distantes da costa (LOHMANN, 2006; LOHMANN et al., 2007; GROSE; BASTA; LAPOINT, 1999).

Em regiões oceânicas, as frentes oceanográficas (p. ex. ressurgências, plumas costeiras, zonas de confluência) desempenham um papel fundamental no desenvolvimento de teias tróficas, em que a partir do encontro e mistura de massas d'água com características físico-químicas diferentes, ocorre o enriquecimento de nutrientes nessas regiões, contribuindo para o aumento da produtividade, e presença de organismos de demais níveis tróficos (ACHA et al., 2004; BRANDINI et al., 2018).

Para além disso, essas frentes favorecem fluxos verticais e horizontais que atuam como áreas de disponibilização e afundamento dos compostos, influenciando em seu transporte, distribuição e concentração na coluna d'água e na biota ali presente (DACHS et al., 2002; JURADO et al., 2007; LOHMANN; BELKIN, 2014). Uma vez que eles estejam

biodisponíveis, podem ser incorporados pelo fitoplâncton, e serem transferidos ao longo da teia trófica, alcançando animais de topo de cadeia (PETERSON, 2015; ROMERO-ROMERO, et al., 2017).

Também é importante ressaltar que em sistemas oceânicos oligotróficos, devido à limitação de nutrientes, as teias tróficas tendem a ser mais alongadas (devido à maior ciclagem de MO). Isso demanda um elevado aproveitamento energético por parte das espécies, e pode aumentar o potencial de biomagnificação desses compostos, assim como contribuir para concentrações elevadas nas populações, mesmo que estas habitem locais distantes de áreas fonte. (FENG, et al., 2017; REN et al., 2017; CHOUVELON et al., 2018).

#### **1.4 Mamíferos marinhos como sentinelas ambientais**

Devido à sua espessa camada de gordura, elevado nível trófico, alta longevidade e padrão de distribuição, os mamíferos marinhos, em especial, os cetáceos odontocetos são considerados animais sentinela. Ou seja, são excelentes para indicar a presença e persistência de contaminantes no meio marinho, assim como outras mudanças e interferências em seu habitat e na saúde do ambiente (MOORE, 2008; BOSSART, 2011).

Como os compostos organoclorados são lipossolúveis, eles tendem a ficar armazenados nos tecidos ricos em gordura, assim, o tecido adiposo subcutâneo contém cerca de 90% da carga corporal de contaminantes desses animais (TANABE et al., 1981; TANABE; IWATA; TATSUKAWA, 1994; YORDY et al., 2010a).

Os níveis de contaminação no tecido de mamíferos marinhos são influenciados por uma série de fatores biológicos e ecológicos (ROSS, 2000; PINZONE et al., 2015). Dentre as possíveis vias de exposição, a ingestão de presas contaminadas é a mais relevante, contribuindo com cerca 90% da carga de organoclorados para os cetáceos (AGUILAR, 1987). Dessa forma, o perfil de contaminação de indivíduos adultos é diretamente influenciado pela teia trófica de uma região, uma vez que cada local possui uma assinatura química específica baseada no seu histórico de uso, transporte ou deposição atmosférica, e que é incorporada pela biota (LYONS et al., 2019). O hábito de forrageamento, incluindo profundidade, tipo de presa, posição trófica e área geográfica podem contribuir para diminuir ou aumentar a exposição aos contaminantes (AGUILAR, 1987; PETERSON, 2015).

Para além disso, as concentrações e os padrões de bioacumulação também variam de acordo com sexo, idade e maturidade sexual, assim informações sobre os parâmetros da história de vida dos animais, são importantes para uma interpretação mais robusta dos dados (AGUILAR; BORREL; PASTOR, 1999, YORDY et al., 2010b).

Em mamíferos marinhos, a gestação e a lactação são representativas na transferência de poluentes da mãe para o filhote (O'SHEA; REEVES; LONG, 1999), sendo a via lactacional a mais relevante (MONGILLO et al., 2012). Tal mecanismo reduz as concentrações encontradas na fêmea a cada prole gerada e aumenta a contaminação no filhote, promovendo baixas taxas de sobrevivência, principalmente ao primogênito (REDDY et al., 2001). Como os machos não possuem tal capacidade de redução de carga de contaminantes ao longo da vida, por consequência, os maduros tendem a possuir as maiores concentrações de uma população (KRATOFIL et al., 2020; ROSS, 2000; MWEVURA et al., 2010).

Registros da literatura atribuem aos compostos organoclorados uma variedade de efeitos tóxicos em mamíferos marinhos, principalmente associados a disfunções endócrinas. Dentre eles são citadas alterações reprodutivas e imunológicas, assim como potencial carcinogênico e neurotóxico, além de facilitar a ocorrência de doenças e causar mudanças comportamentais (TANABE, 2002; MURPHY et al., 2018; ROUTTI; JENSSEN; TARTU, 2018). Como exemplo, Desforges e colaboradores (2016), reportaram concentrações de PCBs capazes de alterar funções imunológicas essenciais, aumentando a susceptibilidade a doenças e parasitas. Outros trabalhos relacionaram elevadas concentrações desse mesmo composto à redução de respostas imunossupressoras e a disfunções reprodutivas, causando baixa taxa de recrutamento, e declínio de populações, prevendo possíveis colapsos futuros (DESFORGES et al., 2018; JEPSON et al., 2016)

Para além da exposição a inúmeros contaminantes, os cetáceos também são submetidos à vários impactos antrópicos, tais como captura incidental, perda de habitat, colisão com embarcações, interação com lixo, e ainda, ao aquecimento global, que além de causar alterações no comportamento desses animais e de suas presas, também afeta a biogeoquímica dos poluentes no ambiente (FAIR; BECKER, 2000; ALAVA et al., 2017). Como são animais de longo ciclo de vida, maturidade sexual tardia e baixa taxa de recrutamento se tornam ainda mais vulneráveis diante da exposição a tantos impactos, sendo fundamental a realização de pesquisas que possam auxiliar em medidas de conservação (FAIR; BECKER, 2000).

Geralmente, a maioria dos trabalhos reportando-se a contaminação de compostos organoclorados em cetáceos são realizados para espécies de hábito costeiro, seja pela



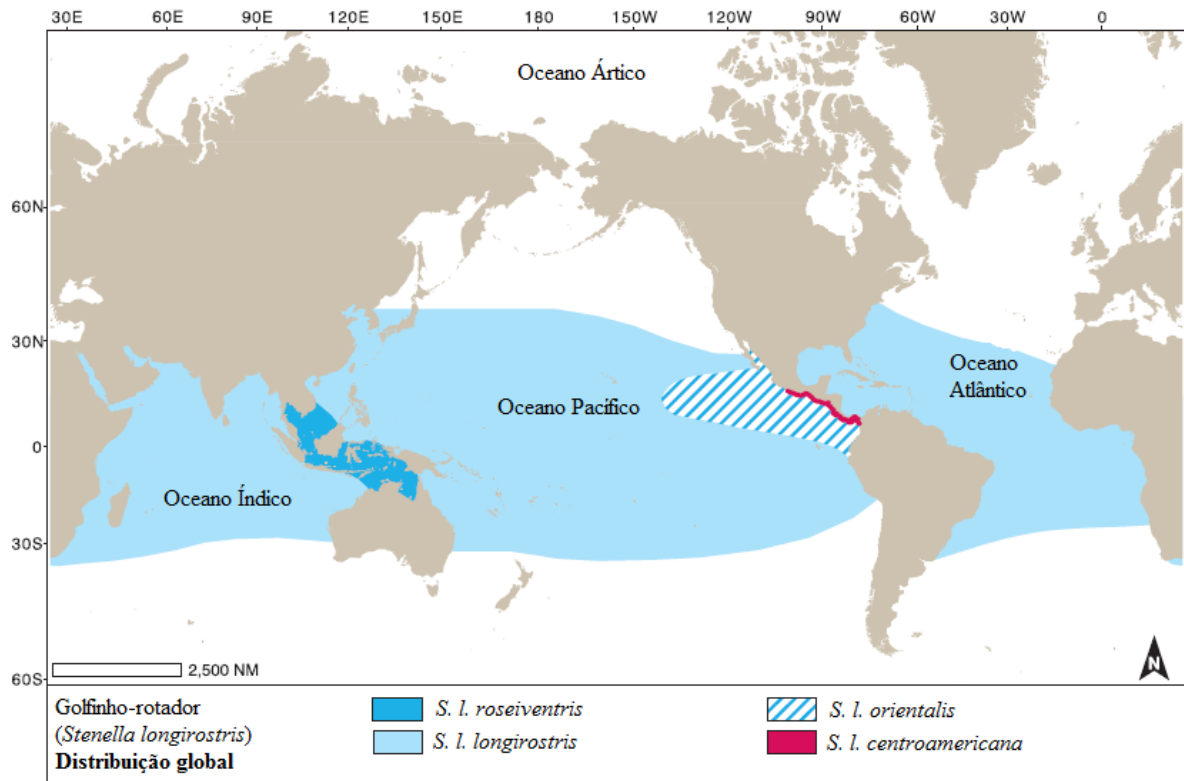
proximidade com a área-fonte dos contaminantes ou pela facilidade na coleta das amostras, mas poucos são os que avaliam os perfis de contaminação para espécies e teias tróficas oceânicas e de mar profundo, principalmente por exigirem maior infraestrutura (e. g. DIRTU et al., 2016, LAILSON BRITO et al., 2012; DURANTE et al., 2016; ROMERO-ROMERO, et al., 2017). Esses trabalhos, quando realizados, geralmente aproveitam raros registros de encalhe ou captura incidental, e possuem baixo número amostral para as espécies avaliadas. Dessa forma, sempre que possível, é importante que se amplie a compreensão do tema para regiões distante de áreas fonte. No presente estudo a espécie utilizada para avaliar a poluição por compostos organoclorados na região da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil foi o golfinho-rotador, *Stenella longirostris*.

## 2 O GOLFINHO-ROTADOR

O golfinho-rotador, *Stenella longirostris* Gray, 1828 (Cetartiodactyla: Delphinidae), é encontrado em águas tropicais e subtropicais dos oceanos, latitudinalmente distribuindo-se aproximadamente entre 40° N e 40° S (JEFFERSON; WEBBER; PITMAN, 2015). Geralmente habitam águas oceânicas, no entanto, também podem ocorrer em regiões costeiras e nas imediações de ilhas oceânicas e atóis, como é o caso no leste do Oceano Pacífico, em Fernando de Noronha e no Havaí (JEFFERSON; WEBBER; PITMAN, 2015; LODI; BOROBIA, 2013).

Atualmente a espécie é dividida em 4 subespécies: golfinho-rotador-de-Gray ou golfinho-rotador-pantropical (*Stenella longirostris longirostris*) que distribui-se nos oceanos tropicais ao redor de todo planeta; golfinho-rotador-do-leste (*Stenella longirostris orientalis*) e golfinho-rotador-da-América-central (*Stenella longirostris centroamericana*), endêmicos das águas tropicais do leste do Oceano Pacífico, o primeiro ocorrendo em águas oceânicas, e o segundo, na região costeira; e golfinho-rotador-anão (*Stenella longirostris roseiventris*), presente nas águas do sudeste asiático e norte da Austrália (JEFFERSON; WEBBER; PITMAN, 2015). Na Figura 4 é possível observar a distribuição das subespécies supracitadas.

Figura 4 - Distribuição espacial global das subespécies de *Stenella longirostris*.



Fonte: Adaptada de JEFFERSON; WEBBER; PITMAN, 2015.

O golfinho-rotador possui corpo esguio, rostro longo e fino, que proporcionam uma maior velocidade de natação e resistência a deslocamentos de longas distâncias (PERRIN, 2009). Indivíduos maduros podem alcançar até aproximadamente 2,35 metros e pesar cerca de 80 kg (PERRIN, 2009). Na sua forma mais comum (*S. l. longirostris*), observa-se um padrão de coloração dividido em 3 partes, constituída por uma capa dorsal cinza escura, a lateral do corpo cinza claro e a região ventral esbranquiçada. Além disso, possuem a parte superior do rostro e os olhos em preto ou cinza-escuro, com uma faixa de mesma cor que liga o rostro a região dos olhos, e outra, que liga os olhos até as nadadeiras peitorais. Possuem também uma nadadeira dorsal triangular ou falcada (JEFFERSON; WEBBER; PITMAN, 2015). Apesar desse padrão de coloração ser o mais comumente identificado, podem existir variações de acordo com as subespécies e possíveis hibridizações já encontradas no ambiente (PERRIN, 2009). Na Figura 5 é possível observar o padrão de coloração descrito para a espécie.

Figura 5 - Indivíduos de golfinho-rotador.



Fonte: MAQUA/UERJ.

Os nomes associados a essa espécie estão relacionados com características físicas e comportamentais observadas. O nome *longirostris* é relativo ao seu longo rostró, considerado o maior dentre os odontocetos, e o nome “golfinho-rotador” concerne ao comportamento de realizar saltos para fora d’água girando ao longo de seu próprio eixo corporal em até sete vezes em um único salto. Esses saltos podem ser feitos em sequência, e assim, é considerada uma das espécies que apresenta mais comportamentos aéreos dentre os golfinhos (JEFFERSON; WEBBER; PITMAN, 2015).

O presente estudo foi realizado com a subespécie pantropical *Stenella longirostris longirostris* encontrada nos oceanos tropicais e subtropicais do mundo, que ao longo do trabalho será nomeada apenas como golfinho-rotador. No Oceano Atlântico sul, nas proximidades do Brasil, existem registros da espécie desde o Piauí (AMARAL et al., 2015) até o Rio Grande do Sul (DI TULLIO et al., 2016). Possui hábito oceânico, ocupando águas da plataforma continental externa e além do talude, onde a profundidade varia de 170 a 2700 metros. No entanto, também pode ser encontrado no arquipélago de Fernando de Noronha, onde existe uma população local (LODI; BOROBIA, 2013; MORENO et al., 2005; SILVA-JR; SILVA; SAZIMA, 2005).

Nas regiões sudeste e sul do Brasil, observa-se a maior abundância da espécie além da quebra da plataforma e em menores latitudes, evidenciando a sua preferência por águas tropicais. A espécie possui forte associação com a corrente do Brasil, e os poucos registros da espécie na região mais ao sul (31°S) durante a primavera sugerem movimentações sazonais para alimentar-se em áreas mais produtivas neste período. Acredita-se que essa região

corresponda ao limite austral de sua distribuição (MORENO et al., 2005; DI TULLIO et al., 2016).

A dieta do golfinho-rotador é composta geralmente de pequenas presas (< 20 cm), alimentando-se principalmente de peixes mictofídeos, lulas e crustáceos. Os peixes mesopelágicos realizam migração vertical diária, quando durante a noite alimentam-se em profundidades menores, assim o golfinho rotador tende a forragear nos primeiros 200 - 300 metros de coluna d'água neste mesmo período, podendo mergulhar até 400 - 600 m para se alimentar. Trabalhos avaliando a composição isotópica do golfinho-rotador nas regiões sudeste e sul do Brasil, indicam que a espécie apresenta baixo nível trófico, corroborando para alimentação de pequenas presas epi-mesopelágicas na área de estudo (BISI et al., 2013; TROINA et al., 2020).

Ainda que não tenham sido identificados grandes declínios populacionais para a espécie, as principais ameaças estão associadas à caça intencional pretérita, capturas incidentais em petrechos de pesca, interações com embarcações, exposição a contaminantes e perda de habitat (PERRIN, 2009; MARIGO; GIFFONI, 2010; BRAULIK; REEVES, 2018). O golfinho-rotador é um dos cetáceos mais abundantes do mundo (JEFFERSON; WEBBER; PITMAN, 2015), estimando-se a existência global de mais de um milhão de indivíduos, embora sugira-se que este valor esteja subestimado (BRAULIK; REEVES, 2018), visto que populações dos oceanos pacífico, índico e atlântico, foram pouco ou ainda nem avaliadas. Dessa forma, o golfinho-rotador é classificado como “espécie com dados insuficientes” segundo a última Avaliação do Risco de Extinção da Fauna Brasileira do ICMBio/MMA, realizada em 2014 e tem status “menor preocupação” na lista vermelha da União Internacional para Conservação da Natureza (IUCN) (BRAULIK e REEVES, 2018; MMA, 2014).

O Plano de Ação Nacional para Conservação de Pequenos Cetáceos do ICMBio (2011), classificou o golfinho-rotador como espécie-alvo, em especial, a população residente de Fernando de Noronha, devido aos impactos antrópicos crescentes na região. Ainda assim, se faz necessário ampliar os dados para a espécie no restante do litoral brasileiro, pois para além das ameaças supracitadas, também foram observadas lesões semelhantes a poxvírus em indivíduos de golfinho-rotador na região sudeste do Brasil, evidenciando a susceptibilidade e exposição a doenças (PMC, 2019). Esses animais ainda ocupam áreas onde se desenvolvem atividades de exploração e produção de petróleo e gás, destacando a sinergia de impactos sobre a espécie. Tendo em vista, a deficiência de dados ecotoxicológicos para golfinho-rotador na região do oceano atlântico sudoeste, o presente trabalho visa avaliar o perfil de bioacumulação e os níveis de contaminação por compostos organoclorados.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Objetivo geral desse estudo foi caracterizar a bioacumulação por compostos organoclorados (PCB, DDT e Mirex) em golfinho-rotador (*Stenella longirostris*) na plataforma externa e no talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil.

#### 3.2 Objetivos específicos

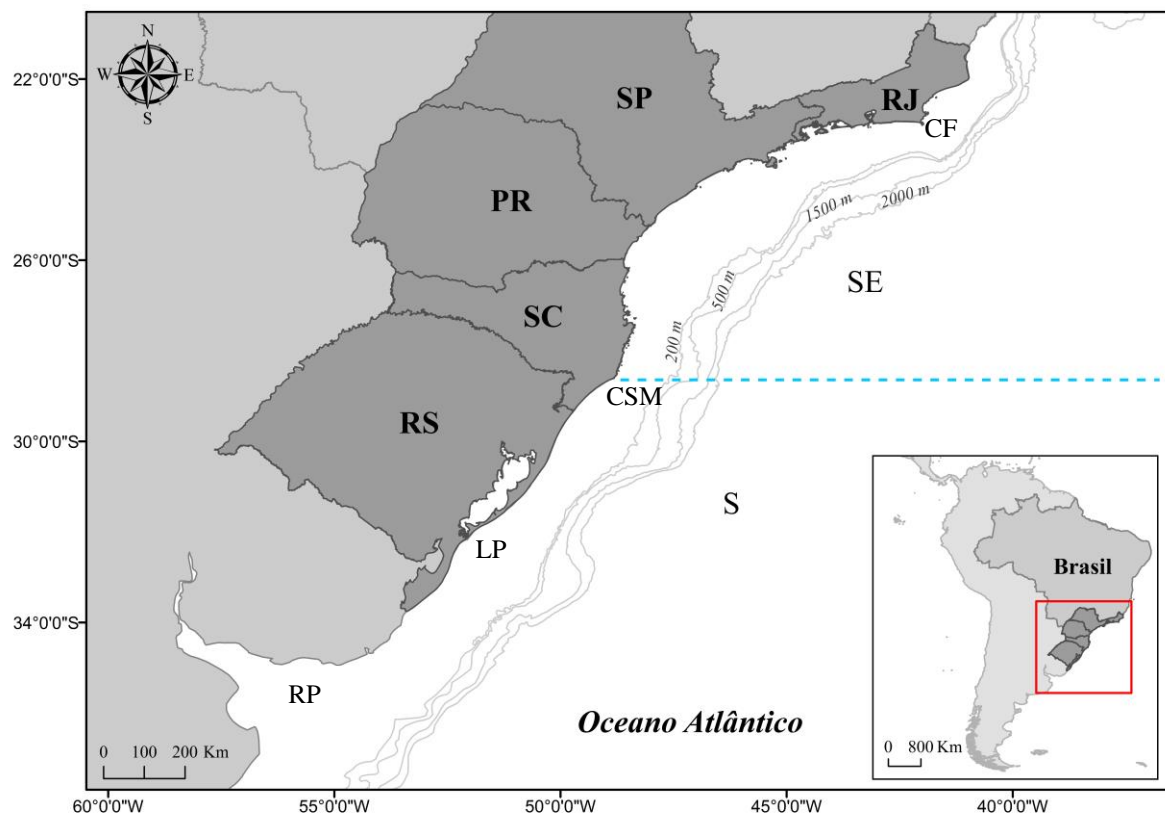
- a) Determinar a concentração de compostos organoclorados em tecido adiposo subcutâneo de *Stenella longirostris* coletados na plataforma externa e no talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil;
- b) avaliar os perfis de bioacumulação de compostos organoclorados dos indivíduos de golfinho-rotador encontrados nas regiões sudeste e sul do Brasil;
- c) verificar a existência de diferenças entre os perfis de bioacumulação de compostos organoclorados dos indivíduos de golfinho-rotador nas diferentes áreas geográficas em que foram coletados;
- d) testar diferenças entre os níveis de bioacumulação de compostos organoclorados em tecido adiposo com o sexo dos indivíduos de golfinho-rotador coletados nas regiões sudeste e sul do Brasil.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Área de Estudo

A área de estudo localiza-se no Oceano Atlântico Sudoeste, mais precisamente na plataforma externa e talude continental adjacentes às regiões sudeste e sul da costa do Brasil (~23°S a ~34°S) (Figura 6). No presente estudo a região sudeste (SE) compreende a área entre Cabo Frio, no Rio de Janeiro (23° S) e o Cabo de Santa Marta, em Santa Catarina (28° S), e a região sul (S), do Cabo de Santa Marta ao Chuí, no Rio Grande do Sul (34° S).

Figura 6 - Mapa da área de estudo dividida entre as regiões sudeste e sul de acordo com o Cabo de Santa Marta.



Legenda: (SE) Sudeste; (S) Sul; (CSM) Cabo de Santa Marta; (CF) Cabo Frio; LP (Lagoa dos Patos); RP (foz do Rio da Prata). A linha azul pontilhada indica a separação entre SE e S e as linhas cinza representam as isóbatas de 200 m, 500 m, 1500 m e 2000 m.

Fonte: A autora, 2020.

Essas regiões foram divididas de acordo com as distintas características oceanográficas observadas acima e abaixo do Cabo de Santa Marta (CSM). A região sudeste é dominada pela Corrente do Brasil (CB), que se origina em torno dos 10° S através da bifurcação da Corrente Sul Equatorial (SOUTELINO, 2008). A CB é a corrente de contorno oeste do Giro Subtropical do Atlântico Sul e flui junto à margem continental brasileira para sul/sudoeste com águas quentes e oligotróficas, transportando em superfície (0 - 200m) a Água Tropical – AT ( $T > 20^{\circ}\text{C}$  e  $\text{Sal.} > 36,4$ ), e em subsuperfície (200 – 500 m) a Água Central do Atlântico Sul (ACAS) ( $T < 20^{\circ}\text{C}$  e  $\text{Sal.} < 36,4$ ) (CASTRO FILHO et al., 2006; SILVEIRA et al., 2000).

Essa área também é fortemente influenciada por frentes de ressurgência, que contribuem para o aporte de nutrientes da região, devido ao afloramento das águas mais frias e ricas em nutrientes da ACAS em áreas mais superficiais. São observados dois mecanismos de atuação para a sua formação: um ocorre próximo às áreas costeiras, principalmente nas proximidades de Cabo Frio (CF) e São Vicente. O primeiro é promovido pela intensidade e direção do vento nordeste associada ao transporte de Ekman, principalmente no verão (CARBONEL, 2003; CASTELÃO; BARTH, 2006); e outro persistente ao longo da quebra da plataforma (frente de quebra de plataforma), sendo impulsionado pela interação da CB com a topografia de fundo e mudança abrupta da linha da costa (PALMA; MATANO, 2009). Esses mecanismos podem ocorrer de forma combinada, havendo intensificação ou não da ressurgência, e a sazonalidade é controlada pelo regime de ventos da região. Durante o verão a combinação desses dois efeitos, faz com que a ressurgência aflore até águas mais superficiais, invadindo a plataforma, já no restante do ano, a ressurgência e a disponibilidade de nutrientes tendem a ficar confinadas na região da quebra de plataforma (ACHA et al., 2004; CAMPOS, et al., 2000).

Por outro lado, a Região Sul é uma área dinamicamente mais ativa. A CB segue seu fluxo para o sul até a região da Confluência Brasil-Malvinas (CBM) (33° - 38° S), onde ocorre o encontro de suas águas quentes e oligotróficas com as águas frias e ricas em nutrientes da Corrente Malvinas/Falkland (CM/F – Água subantártica) ( $T < 15^{\circ}\text{C}$  e  $33,7 < \text{Sal.} < 34$ ), que fluem para o norte (PIOLA et al., 2000; CASTRO FILHO et al., 2006). Esse encontro, também conhecido como Zona de Convergência Subtropical do Atlântico Sul (ZCSAS), favorece a formação de vórtices e meandros que se direcionam para além da quebra da plataforma (CASTRO FILHO et al., 2006). Além disso, na região sul também há intrusão de águas continentais através das plumas da Lagoa dos Patos (32° S) e do Rio do Prata (~35° S) (Água costeira - AC), que podem avançar entre 50 e 240 km sobre a plataforma e talude. As



áreas de influência dessa confluência, assim como das plumas variam sazonalmente de acordo com a intensidade e direção dos ventos (MOLLER et al., 2008; PIOLA et al., 2008). Durante o inverno, com a maior intensidade dos ventos sudoeste, essas águas mais frias e menos salinas se estendem até áreas de menores latitudes ( $25^{\circ}$  -  $27^{\circ}$  S), e durante o verão, com o vento nordeste, as águas quentes alcançam áreas mais ao sul ( $36^{\circ}$  -  $38^{\circ}$  S) (CASTRO FILHO et al., 2006; MOLLER et al., 2008; PIOLA et al., 2008). Também durante o verão, é observada ressurgência na região do CSM, induzida pela direção do vento, orientação da linha de costa, topografia de fundo e transporte de Ekman (CAMPOS et al., 2013).

O clima e a circulação oceanográfica de larga escala da área de estudo estão sob influência do centro de alta pressão do Anticiclone do Atlântico Sul e devido a variações latitudinais em sua posição, ocorre a passagem de frentes polares (centros de baixa pressão), conferindo as alterações do regime de ventos e a sazonalidade observadas (ODEBRETCH; CASTELLO, 2001; CERDA; CASTRO, 2014).

Tais características oceanográficas favorecem a disponibilidade de nutrientes, como nitrito, nitrato e fosfato, na região da plataforma externa e talude, contribuindo para o aumento da produtividade primária, da abundância de biomassa de organismos planctônicos (fito, zoo e íctio). Conseqüentemente também há o desenvolvimento de teias tróficas e presença de animais da megafauna, como cetáceos (ACHA et al., 2004; DI TULLIO, 2016; BRANDINI et al., 2018). Isso confere a área de estudo uma importância biológica e econômica a partir da pesca, para além da exploração e produção de petróleo e gás (GASALLA et al., 2007; SOUZA; SGARBI, 2019).

As regiões geográficas sudeste e sul são as mais desenvolvidas do Brasil, apresentando maior densidade demográfica, cerca de 87 e 49 habitantes por  $\text{km}^2$ , respectivamente (IBGE, 2011) e os maiores PIBs do país, 53% e 17%, nesta ordem, indicando a elevada contribuição econômica dessas regiões (IBGE, 2019). Atualmente essas regiões concentram os principais centros industriais do país e correspondem a 70% de participação no valor de produção total do agronegócio brasileiro (MONTIBELLER-FILHO; GARGIONI, 2014; SILVA, 2017; 2019). Dessa forma, são grandes contribuintes para o aporte de diversos tipos de poluentes para o ambiente marinho através de transporte atmosférico e efluentes domésticos, industriais e agrícolas (KJERFVE et al., 1997; DORNELES et al., 2007). A distância da costa até a quebra da plataforma varia de 50 a 230 km, com a parte mais estreita localizando-se próximo a região de Cabo Frio e a parte mais larga, localizada em frente a Santos. (CASTRO FILHO et al., 2006; MAHIQUES et al., 2004; MAHIQUES et al., 2010).

## 4.2 Amostragem

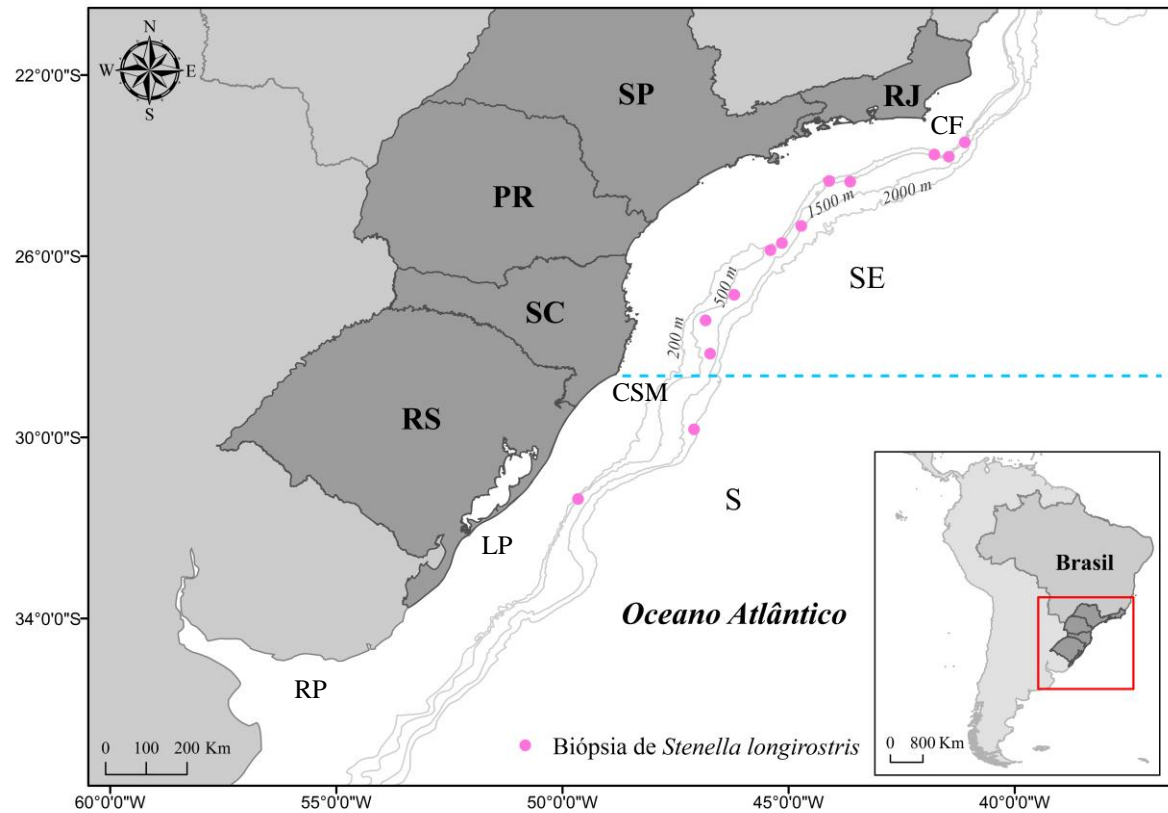
A amostragem foi realizada durante expedições oceanográficas do Projeto Talude realizadas a bordo do Navio Atlântico Sul da Universidade Federal de Rio Grande (FURG), entre os anos de 2009 e 2015, na plataforma continental externa e no talude das regiões sudeste e sul do Brasil, entre as isóbatas de 150 a 2050 metros.

As amostras foram coletadas de forma oportunística pelo método de biópsia remota diretamente da proa do navio ou a partir de um bote inflável, utilizando-se balestra com pressão de 120 libras e dardos com ponteira de aço inoxidável específicos para coleta de material biológico. A biópsia remota é um método não destrutivo para coleta in vivo de pele e tecido subcutâneo adiposo da região localizada abaixo da nadadeira dorsal (GAUTHIER, 1997). Esta metodologia é uma importante ferramenta de conservação, onde é possível obter informações de animais vivos, causando o mínimo de distúrbio possível (FOSSI e MARSILI, 1997). Tal etapa foi realizada pelo Laboratório de Ecologia e Conservação da Mega Fauna Marinha – ECOMEGA/FURG, que nos concedeu o uso do material.

As amostras de tecido adiposo subcutâneo de golfinho-rotador (*Stenella longirostris*) foram coletadas para análise de contaminantes orgânicos. E para realizar a sexagem dos indivíduos foram recolhidas amostras de pele. Foram biopsiados 43 indivíduos, sendo 33 da região sudeste e 10 da região sul. As amostras coletadas foram armazenadas em folha de papel alumínio em temperaturas abaixo dos  $-20^{\circ}\text{C}$  até análise.

A Figura 7 indica os locais de coleta de biópsia da espécie na área de estudo e a Tabela 1 apresenta a identificação das amostras, detalhes de coleta, posições geográficas e profundidade local. Em alguns pontos amostrais foram realizadas coletas de mais de um indivíduo.

Figura 7 - Mapa da área de estudo com os pontos de coleta na plataforma externa e talude continental.



Legenda: (SE) Sudeste; (S) Sul; (CSM) Cabo de Santa Marta; (CF) Cabo Frio; LP (Lagoa dos Patos); RP (foz do Rio da Prata). A linha azul pontilhada indica a separação entre SE e S, os pontos cor de rosa indicam os locais de amostragem de biópsia e as linhas cinza representam as isóbatas de 200 m, 500 m, 1500 m e 2000 m.

Fonte: A autora, 2020.

Tabela 1 - Identificação das amostras de *Stenella longirostris* coletadas ao longo da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil durante as expedições oceanográficas.

ID	Data	Hora	Latitude	Longitude	Isóbata	Região
#1	31/10/2009	14:06	-28,151	-46,734	1352	SE
#2	02/11/2009	08:00	-25,867	-45,401	502	SE
#3	02/11/2009	08:00	-25,867	-45,401	502	SE
#4	03/11/2009	06:30	-25,333	-44,717	482	SE
#5	06/11/2010	17:00	-26,851	-46,202	605	SE
#6	06/11/2010	17:00	-26,851	-46,202	605	SE
#7	06/11/2010	17:00	-26,851	-46,202	605	SE
#8	09/11/2010	12:57	-25,708	-45,144	491	SE
#9	09/11/2010	12:57	-25,708	-45,144	491	SE
#10	09/11/2010	12:57	-25,708	-45,144	491	SE
#11	18/11/2010	05:52	-23,486	-41,102	756	SE
#12	18/11/2010	11:40	-23,804	-41,455	547	SE
#13	18/11/2010	11:40	-23,804	-41,455	547	SE
#14	18/11/2010	11:40	-23,804	-41,455	547	SE
#15	18/11/2010	16:16	-23,755	-41,777	267	SE
#16	20/11/2012	14:37	-24,338	-44,102	263	SE
#17	20/11/2012	14:37	-24,338	-44,102	263	SE
#18	20/11/2012	14:37	-24,338	-44,102	263	SE
#19	20/11/2012	14:37	-24,338	-44,102	263	SE
#20	03/06/2013	08:29	-27,416	-46,835	820	SE
#21	03/06/2013	08:29	-27,416	-46,835	820	SE
#22	03/06/2013	08:29	-27,416	-46,835	820	SE
#23	03/06/2013	08:29	-27,416	-46,835	820	SE
#24	03/06/2013	08:29	-27,416	-46,835	820	SE
#25	03/06/2013	08:29	-27,416	-46,835	820	SE
#26	03/06/2013	08:29	-27,416	-46,835	820	SE
#27	04/05/2014	08:21	-24,354	-43,636	638	SE
#28	04/05/2014	08:21	-24,354	-43,636	638	SE
#29	04/05/2014	08:21	-24,354	-43,636	638	SE
#30	04/05/2014	08:21	-24,354	-43,636	638	SE
#31	04/05/2014	08:21	-24,354	-43,636	638	SE
#32	04/05/2014	08:21	-24,354	-43,636	638	SE
#33	04/05/2014	08:21	-24,354	-43,636	638	SE
#34	23/11/2014	16:12	-31,361	-49,653	595	S
#35	23/11/2014	16:12	-31,361	-49,653	595	S
#36	23/11/2014	16:12	-31,361	-49,653	595	S
#37	23/11/2014	16:12	-31,361	-49,653	595	S
#38	23/11/2014	16:12	-31,361	-49,653	595	S
#39	23/11/2014	16:12	-31,361	-49,653	595	S
#40	23/11/2014	16:12	-31,361	-49,653	595	S
#41	23/11/2014	16:12	-31,361	-49,653	595	S
#42	10/05/2015	13:09	-29,823	-47,089	2047	S
#43	10/05/2015	13:09	-29,823	-47,089	2047	S

Legenda: (ID) Identificação; (SE) Sudeste, (S) Sul.

Nota: Também são apresentadas informações de data, hora, posição geográfica, região e profundidade local.

Fonte: A autora, 2020.

### 4.3. Análise de Sexagem Molecular

As análises de sexagem molecular foram baseadas no método descrito por Cunha e Solé-Cava (2007), utilizando-se a pele de golfinho-rotador. O DNA genômico foi extraído pelo método fenol-clorofórmio (SAMBROOK; FRITSCH; MANIATIS, 1989).

As regiões Zfx/Zfy do DNA nuclear foram amplificadas separadamente em reação cadeia polimerase (PCR) utilizando o primer forward ZFXY582, e os primers reversos ZFX923, ZFY767 (BERUBÉ; PALSBOEL, 1996). As amplificações foram realizadas em reações de 15µL contendo 1 unidade de Taq polimerase, 0,20 mM dNTPs, 2 mM MgCl<sub>2</sub> e 0,5 µM de cada primer. A ciclagem no PCR foi realizada nas seguintes etapas: 3 minutos a 94 °C, seguida de 38 ciclos de 1 min. a 92 °C, 1 min. a 50°C, 1 min. a 72°C e por fim, mais 5 min. a 72°C. Os produtos do PCR foram misturados em gel de agarose 2% para separação por eletroforese. Controles negativos e positivos foram incluídos em todos os experimentos. Os indivíduos machos apresentam ampliação das regiões Zfx e Zfy, que representam, respectivamente, os cromossomos X e Y, enquanto as fêmeas apresentam apenas a ampliação da banda Zfx.

### 4.4. Análise de Compostos Organoclorados

Para a análise dos compostos organoclorados em tecido adiposo de *Stenella longirostris* a metodologia foi adaptada de Lailson-Brito et al. (2010). As análises foram realizadas no Laboratório de Mamíferos Aquáticos e Bioindicadores (MAQUA/UERJ). No presente estudo foram analisados três isômeros dos metabólitos de DDT (p.p' DDT, p.p' DDD, p.p' DDE), Mirex e 28 congêneres de PCB (8, 31, 28, 52, 49, 44, 74, 70, 101, 99, 97, 151, 118, 153, 132, 105, 141, 138, 158, 187, 183, 177, 180, 169, 170, 195, 194 e 206).

#### 4.4.1 Descontaminação de vidrarias e materiais

Os procedimentos de descontaminação seguiram metodologia descrita por Vidal (2010). Todas as vidrarias utilizadas durante as análises foram previamente lavadas e descontaminadas com detergente neutro e posteriormente deixadas por 48 horas em banho de Detertec 20%. Em seguida foram enxaguadas com água destilada até que todo detergente estivesse sido removido, por fim, foram rinsadas com acetona e uma mistura de diclorometano:hexano (1:1). As vidrarias não volumétricas foram lavadas com detergente neutro e água corrente e em seguida rinsadas com água destilada 3 vezes. Posteriormente, permaneceram na mufla por cerca de 5h, no programa de descontaminação com rampa de aquecimento de 10 °C por minuto, até alcançar 450 °C. Depois de descontaminadas as vidrarias foram envoltas em papel alumínio e armazenadas até o momento da análise.

O sulfato de sódio anidro, a alumina e a lâ de vidro utilizados nas análises químicas foram descontaminadas através do mesmo programa de descontaminação da mufla mencionado para a vidraria não volumétrica. O papel filtro utilizado na extração foi descontaminado em extrator Soxhlet por 8 horas em mistura de diclorometano:hexano (1:1) e armazenados envoltos por papel alumínio.

#### 4.4.2 Procedimento de extração

O procedimento de extração foi adaptado de Yogui et al. (2003) e Lailson-Brito et al. (2010). O tecido adiposo subcutâneo (0,02 a 0,09 g) foi colocado em um extrator com papel filtro com 1g de sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Foram pipetados 250  $\mu\text{L}$  de padrão interno (PCB 103 a 100 ng/mL) e adicionados 100 mL da mistura  $\eta$ -hexano e diclorometano em proporção 1:1. O processo de extração foi realizado em sistema Soxhlet por 8 horas. Após a extração, o extrato foi reduzido em rotaevaporador e em fluxo de nitrogênio e armazenado em um tubo de *clean up*.

#### 4.4.3 Determinação de conteúdo lipídico

O conteúdo lipídico foi determinado gravimetricamente, conforme Vidal (2010). As amostras permaneceram 48 horas em dessecador com sílica, até que todo o extrato estivesse seco e o peso lipídico pudesse ser aferido. Através da diferença entre o peso do tubo vazio, previamente pesado, e do tubo com extrato seco foi possível calcular o percentual lipídico. O cálculo é dado da seguinte forma:

$$\text{Percentual Lipídico (\%)} = \frac{(\text{peso do tubo com extrato seco} - \text{peso do tubo vazio}) \times 100}{\text{Massa da amostra}}$$

#### 4.4.4 Etapas de purificação

Após o conteúdo lipídico, o extrato foi retomado com 5 mL de hexano. Foram realizadas duas etapas de purificação. A primeira, chamada *clean up*, foi realizada com 5 mL de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). As amostras foram agitadas manualmente por 5 minutos e em seguida centrifugadas a 2800 rpm. Após a separação de fases, a fração hexânica foi retirada e acrescentou-se mais 5 mL de hexano, para que esse processo fosse repetido mais uma vez.

Em seguida, o extrato seguiu para fase de purificação em coluna com óxido de alumínio e sulfato de sódio anidro com duas etapas de eluição: a primeira com diclorometano e n-hexano na proporção 2:1, seguido de diclorometano e metanol (9:1). Ao final, a fração hexânica foi reduzida em fluxo contínuo de nitrogênio ultrapuro, e transferidas para um “*vial*”. As etapas de purificação foram adaptadas dos trabalhos de Lailson-Brito et al. (2010) e Oliveira-Ferreira (2020).

#### 4.4.5 Condições cromatográficas

A análise dos compostos organoclorados foi realizada em cromatógrafo de fase gasosa (*Agilent Technologies 6890*) com espectrômetro de massa (*Agilent Technologies 5975*) (GC-MS) e um injetor automático (*Agilent Technologies 7863B*), operando no modo impacto de elétrons (EI). A fonte de EI operou no modo de monitoramento seletivo de íons (Selected Ion Monitoring - SIM). O injetor operou no modo sem divisão de fluxo (*splitless*) a 280 °C e usando 2 µL das amostras.

Uma coluna capilar de sílica HP-5MS (*Agilent Technologies*) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme composta por 5% de Fenilmetilpolisiloxano foi utilizada. A corrida cromatográfica durou cerca de 65 minutos. A temperatura da coluna estava programada para começar em 70 °C por 1 minuto, seguido de um aumento de 40 °C por minuto até 170 °C, depois 1,5 °C por minuto até 240 °C, por fim, 15°C por minuto até 300 °C, onde permaneceu por 11 minutos. Hélio (99,999% puro) foi usado como gás carreador na pressão de 13 psi. As condições cromatográficas foram baseadas no trabalho de Oliveira-Ferreira (2020).

#### 4.4.6 Soluções padrão

As soluções padrões dos compostos organoclorados utilizadas no presente estudo foram importados do laboratório internacional *Accustandard*.

A solução dos pesticidas *p.p'*-DDE, *p.p'*-DDD, *p.p'*-DDT e mirex foi a *Pesticide Mix*. Para os PCBs foram usadas 2 soluções diferentes: O *PCB Congener Mix for West Coast Fish Studies* para os PCBs 31, 49, 70, 74, 97, 99, 132, 141, 151, 158, 177, 183, 187, 194, e *WHO/NIST/NOAA Congener List* para os PCBs 8, 28, 44, 52, 101, 105, 118, 138, 153, 169, 170, 180, 195 e 206.

#### 4.4.7 Identificação e quantificação dos compostos organoclorados

Para a integração dos cromatogramas, identificação e quantificação das concentrações dos analitos foi utilizado o programa *GC MSD Data Analysis Enhanced ChemStation*.



A identificação dos compostos organoclorados foi realizada de acordo com seus respectivos tempos de retenção e confirmação de íons, obtidos a partir das soluções padrões, e a integração e quantificação foram feitas com base nas áreas dos picos de cada composto no cromatograma, corrigido pela área de recuperação do padrão interno (PCB 103). Para isso foi construída uma curva analítica com as soluções padrões de compostos organoclorados nas concentrações de 2, 5, 10, 20, 50, 80, 100, 150, 200 e 250 ng/mL. Todos os pontos possuíam o padrão interno a 100 ng/mL. Para as curvas, era necessário que o coeficiente de correlação estivesse maior ou igual a 99,5% ( $r = 0,995$ ). Quando a concentração de um composto excedeu os 250 ng/mL (ponto máximo da curva), as amostras foram diluídas e reinjetadas.

#### 4.4.8 Controle de qualidade

O tecido adiposo subcutâneo de baleia-piloto-de-nadadeira-longa (*Globicephala melas*) (*Standard Reference Material - SRM 1945*) do *National Institute of Standards and Technology (NIST)* foi utilizado como material certificado para validar o método analítico. Sua recuperação variou de 68% a 128%, estando de acordo com o intervalo de 65% a 135% proposto por Wade e Cantillo (1994). Para o padrão interno (PCB 103) foram aceitas recuperações na faixa de 70 a 130% (EPA, 1995). A média e desvio padrão de recuperação das amostras de golfinho-rotador foi de  $101\% \pm 12$ . Brancos analíticos também foram realizados em todas as baterias de extração para garantir o controle de qualidade das amostras. De todas as baterias realizadas, apenas um dos brancos apresentou o valor de p,p'-DDE de 14,38 ng/mL, esse valor foi subtraído das concentrações das amostras.

#### 4.4.9 Limites de detecção e limites de quantificação

Os limites de detecção (LD) foram calculados como 3 vezes o desvio padrão de cinco injeções seguidas do ponto de 80 ng/mL da curva de calibração (Oliveira-Ferreira, 2020). Os LDs calculados para cada composto estão dispostos na Tabela 2.

E os limites de quantificação (LQ) calculados através da divisão do limite de detecção pela média do peso lipídico (0,02 g) estão apresentados na Tabela 3. Esse limite

indica a concentração mínima que uma substância pode ser identificada com 99% de confiança que seu valor é maior que zero (EPA, 1995). Foram considerados nas análises dos resultados apenas os compostos com concentrações acima do limite de quantificação.

Tabela 2 - Limites de detecção para cada composto analisado em ng/mL.

<b>Composto</b>	<b>LD</b>	<b>Composto</b>	<b>LD</b>	<b>Composto</b>	<b>LD</b>	<b>Composto</b>	<b>LD</b>
p,p'- DDE	1,89	PCB 49	1,50	PCB 118	1,82	PCB 183	4,52
p,p'-DDD	1,88	PCB 44	1,91	PCB 153	2,56	PCB 177	4,44
p,p'-DDT	1,19	PCB 74	4,90	PCB 132	1,13	PCB 180	2,50
Mirex	1,83	PCB 70	2,20	PCB 105	3,43	PCB 169	3,54
PCB 8	1,07	PCB 101	1,44	PCB 141	1,45	PCB 170	4,53
PCB 31	7,74	PCB 99	1,61	PCB 138	3,00	PCB 195	3,34
PCB 28	4,65	PCB 97	1,03	PCB 158	1,24	PCB 194	2,38
PCB 52	1,83	PCB 151	2,38	PCB 187	1,10	PCB 206	4,09

Legenda: (LD) Limite de detecção

Fonte: A autora, 2020.

Tabela 3 - Limites de quantificação para cada composto analisado em ng/g de peso lipídico.

<b>Composto</b>	<b>LQ</b>	<b>Composto</b>	<b>LQ</b>	<b>Composto</b>	<b>LQ</b>	<b>Composto</b>	<b>LQ</b>
p,p'- DDE	94,5	PCB 49	75,1	PCB 118	91,2	PCB 183	225,8
p,p'-DDD	93,8	PCB 44	95,4	PCB 153	128,2	PCB 177	222,2
p,p'-DDT	59,6	PCB 74	245,0	PCB 132	56,3	PCB 180	125,0
Mirex	91,7	PCB 70	110,0	PCB 105	171,7	PCB 169	177,2
PCB 8	53,6	PCB 101	72,1	PCB 141	72,3	PCB 170	226,6
PCB 31	386,8	PCB 99	80,4	PCB 138	149,9	PCB 195	167,0
PCB 28	232,4	PCB 97	51,6	PCB 158	62,0	PCB 194	118,9
PCB 52	91,7	PCB 151	119,2	PCB 187	55,1	PCB 206	204,5

Legenda: (LQ) Limite de quantificação

Nota: Média do peso lipídico = 0,02 g.

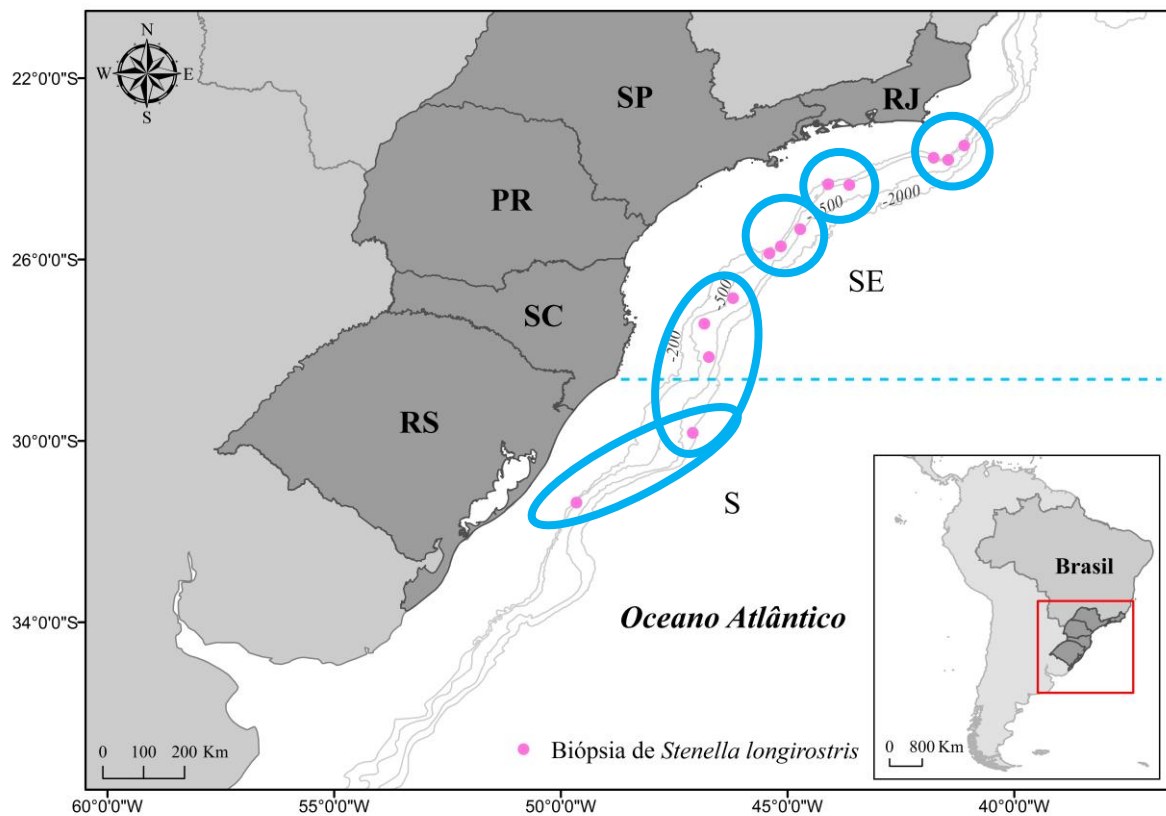
Fonte: A autora, 2020.

#### 4.5 Análise estatística e Tratamento dos dados

Os dados foram organizados em planilhas Excel e analisados pelo Software *Statistica* 7.0. Bem como, foi realizada uma análise estatística descritiva, a fim de determinar as medidas centrais e de variabilidade dos resultados (média, desvio padrão, mediana, mínimos e máximos). A mediana foi usada para representar as populações. E aplicou-se o teste W de Shapiro-Wilk para verificação da normalidade dos dados. Como os resultados deram distribuição não normal ( $p < 0,05$ ), as análises seguintes foram realizadas através da aplicação

de testes não paramétricos. O teste U de Mann Whitney foi usado para verificar diferenças nas concentrações medianas entre as regiões (SE x S) e entre o sexo dos indivíduos (machos e fêmeas: M x F). A análise discriminante foi usada para avaliar existência de possíveis diferenças populacionais na área de estudo de acordo com os diferentes perfis de bioacumulação. Para essa análise os indivíduos foram separados em subgrupos de acordo com seu local de coleta em: RJ/CF = Rio de Janeiro/Cabo Frio (n = 5), RJ/SP = Rio de Janeiro/São Paulo (n = 10), SP/PR = São Paulo/Paraná (n = 6), SC = Santa Catarina (n = 12) e RS = Rio Grande do Sul (n = 9). A Figura 8 apresenta a distribuição desses subgrupos.

Figura 8 - Mapa da área de estudo indicando os subgrupos utilizados na análise discriminante.



Legenda: (SE) Sudeste; (S) Sul; (CSM) Cabo de Santa Marta; (CF) Cabo Frio; LP (Lagoa dos Patos); RP (foz do Rio da Prata). A linha azul pontilhada indica a separação entre SE e S, os pontos cor de rosa indicam os locais de amostragem de biópsia e as linhas cinza representam as isóbatas de 200 m, 500 m, 1500 m e 2000 m. Os círculos azuis indicam os agrupamentos dos subgrupos.

Fonte: A autora, 2021.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Concentração e perfil de bioacumulação de compostos organoclorados em golfinho-rotador nas regiões sudeste e sul do Brasil

As concentrações dos compostos organoclorados obtidas para cada indivíduo de golfinho-rotador estão detalhadas na Tabela 4. Os PCBs foram encontrados em 91% das amostras, os DDTs em 98%, e Mirex em 79%. Apenas 1 indivíduo apresentou a concentração de todos os compostos abaixo do LQ. Na Figura 9, observa-se os gráficos com valores medianos para cada uma das regiões.

Considerando o perfil de bioacumulação, é possível observar para a região sudeste uma maior contribuição do  $\Sigma$ PCB, seguida do  $\Sigma$ DDT e Mirex, enquanto para a região sul, o  $\Sigma$ DDT foi predominante, seguido pelo  $\Sigma$ PCB e Mirex (Figura 10).

Tabela 4 - Concentração dos compostos organoclorados analisados em indivíduos de golfinho-rotador da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil ( $\Sigma$ PCB,  $\Sigma$ DDT e Mirex). (continua)

ID	Sexo	Conteúdo Lipídico (%)	Organoclorados (ng/g lip)		
			$\Sigma$ PCB	$\Sigma$ DDT	Mirex
<i>Região Sudeste (SE)</i>					
SI #1	I	69,8	6826	4602	1512
SI #2	F	44,0	7298	7735	1673
SI #3	F	53,8	5758	5105	1398
SI #4	F	42,1	7054	5131	1082
SI #5	F	66,5	4913	4275	1296
SI #6	F	62,2	4692	4433	1360
SI #7	M	38,5	3457	3862	1132
SI #8	F	66,8	4215	4223	859
SI #9	M	38,3	5442	4780	1330
SI #10	F	47,9	5432	4112	1500
SI #11	F	56,0	3673	1966	745
SI #12	F	43,3	5241	3505	1067
SI #13	F	30,0	6102	3672	1099
SI #14	F	57,9	4669	2521	955
SI #15	F	44,6	9446	6631	1399
SI #16	F	37,3	7354	4206	1087
SI #17	F	40,2	6935	3727	729

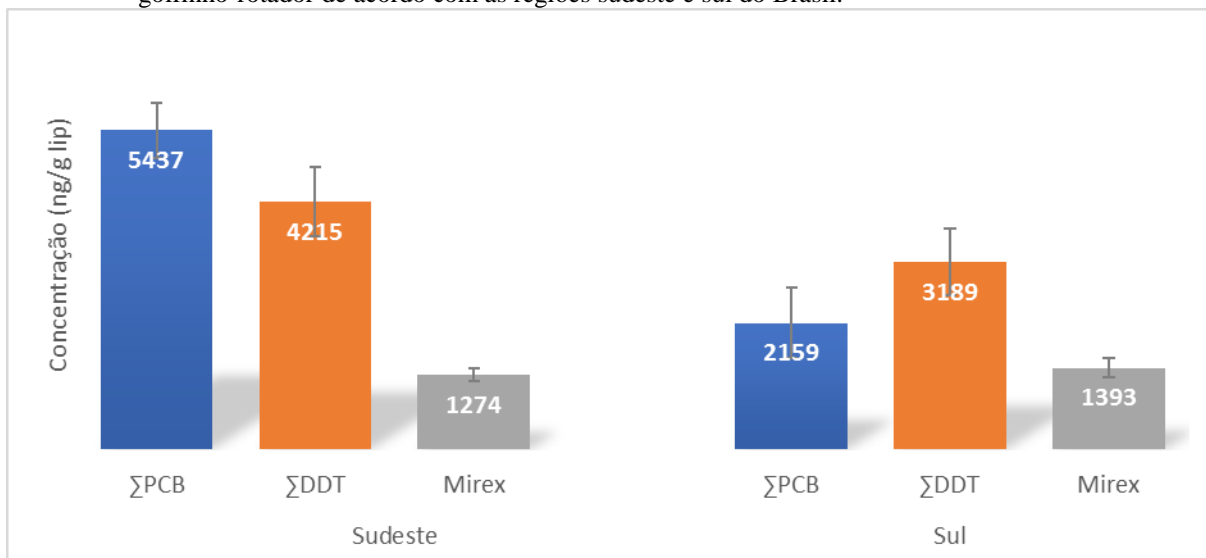
ID	Sexo	Conteúdo Lipídico (%)	Organoclorados (ng/g lip)		
			Σ PCB	Σ DDT	Mirex
SI #18	M	32,9	8267	3601	1129
SI #19	F	11,2	8868	3602	< LQ
SI #20	F	77,7	3757	2943	548
SI #21	M	44,4	7962	15344	2173
SI #22	M	74,1	4851	6722	1978
SI #23	M	40,2	6042	7623	3140
SI #24	M	49,4	2920	3413	1252
SI #25	F	36,2	1880	2264	1071
SI #26	M	45,8	3471	4676	1919
SI #27	F	9,0	4190	2353	< LQ
SI #28	F	35,4	12704	12934	2032
SI #29	M	24,3	13267	14651	2153
SI #30	F	15,5	1427	2298	< LQ
SI #31	M	15,5	3710	2438	< LQ
SI #32	F	17,3	< LQ	< LQ	< LQ
SI #33	F	47,5	7706	4605	698
<b>Média ± DP</b>		42,9 ± 17,8	5923 ± 2696	5124 ± 3347	1368 ± 562
<b>Mediana</b>		43,3	5437	4215	1274
<b>Min - Max</b>		9,0 - 77,7	1427 - 13267	1966 - 15344	548 - 3140
<i>Região Sul (S)</i>					
SI #34	F	50,4	1817	2055	783
SI #35	F	36,6	475	2153	< LQ
SI #36	F	44,8	5436	5987	1943
SI #37	F	44,4	3831	4974	1430
SI #38	F	18,2	< LQ	3075	< LQ
SI #39	F	13,6	< LQ	496	< LQ
SI #40	F	6,6	< LQ	3154	< LQ
SI #41	F	43,7	2761	6228	1420
SI #42	M	16,3	2060	3224	1366
SI #43	M	28,5	2159	3289	873
<b>Média ± DP</b>		30,3 ± 15,7	2649 ± 1591	3463 ± 1799	1302 ± 424
<b>Mediana</b>		32,5	2159	3189	1393
<b>Min - Max</b>		6,6 - 50,4	475 - 5436	496 - 6228	783 - 1943

Legenda: (ID) Identificação; (< LQ) abaixo do limite de quantificação; (I) Inconclusivo; (M) Machos; (F) Fêmeas; (DP) Desvio padrão; (Mín) Mínimo; (Máx) Máximo.

Nota: Os valores de média, desvio padrão, mediana, mínimos e máximos estão separados de acordo com as regiões sudeste (SE) e sul (S), e estão expressos em ng/g lip. São apresentados também dados de sexagem e valores de conteúdo lipídico.

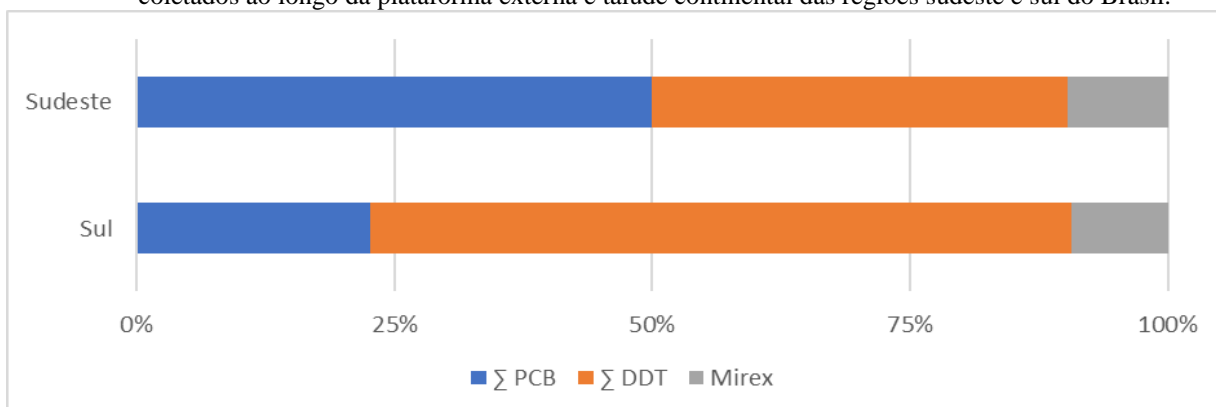
Fonte: A autora, 2020.

Figura 9 – Gráfico das concentrações medianas de  $\Sigma$ PCB,  $\Sigma$ DDT e Mirex em tecido adiposo subcutâneo de golfinho-rotador de acordo com as regiões sudeste e sul do Brasil.



Legenda: Os valores estão representados em ng/g lip. As barras cinza representam as barras de erro padrão.  
Fonte: A autora, 2020.

Figura 10 - Perfil geral de contaminação por  $\Sigma$ PCB,  $\Sigma$ DDT e Mirex dos indivíduos de golfinho-rotador coletados ao longo da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil.



Fonte: A autora, 2020.

### 5.1.1 PCBs

Dentre os 28 congêneres de PCBs analisados, os PCBs 8, 31, 28, 52, 49, 44, 74, 70, 141, 169, 170, 195, 194 e 206 estiveram abaixo do LQ em todas as amostras. Assim, para análise dos resultados foram considerados os 14 congêneres restantes (101, 99, 97, 151, 118, 153, 132, 105, 138, 158, 187, 183, 177, 180).

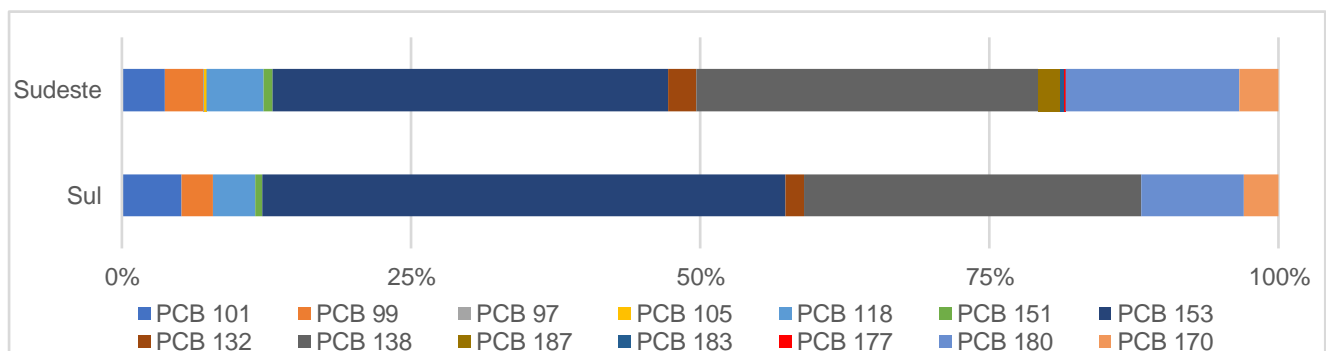
As concentrações medianas de  $\Sigma$ PCB foram significativamente maiores para a região SE (5437 ng/g lip) do que para região S (2159 ng/g lip) (Teste U Mann Whitney;  $p < 0,05$ ).

Considerando os congêneres de PCB, essa diferença também foi significativa para todos os congêneres ( $p < 0,05$ ), exceto para os PCBs 101 ( $p = 0,37$ ), 151 ( $p = 0,49$ ), 170 ( $p = 0,14$ ) e 187 ( $p = 0,33$ ).

Quanto ao perfil de contaminação, foi possível observar que a região sudeste apresentou uma quantidade maior de congêneres ( $n = 14$ ) quando comparado à região sul ( $n = 9$ ) (Figura 11). Os PCBs 153, 138 e 180 foram os maiores contribuintes para ambas as regiões.

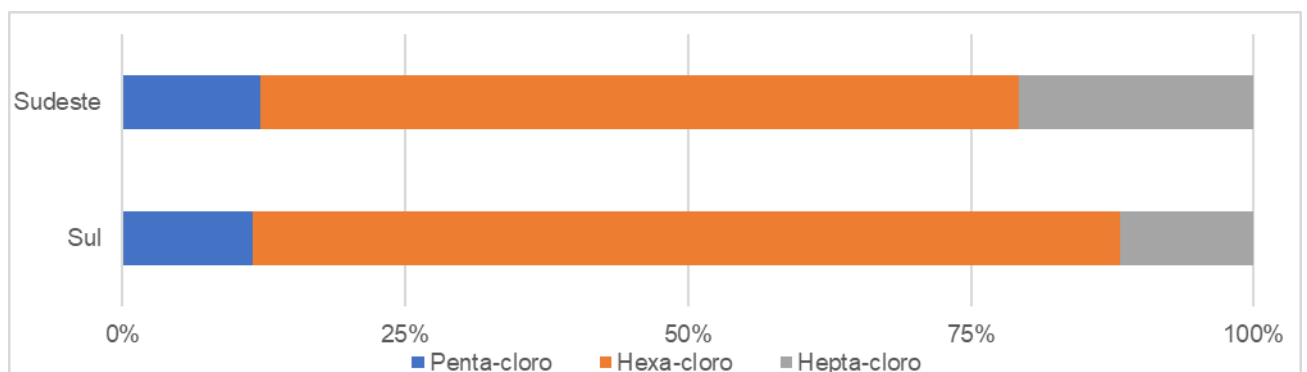
Considerando o grau de cloração, as duas regiões tiveram maior contribuição de compostos hexaclorados, seguido de hepta e penta-cloro para o sudeste. Para a região sul, penta e hepta tiveram a mesma representatividade (Figura 12).

Figura 11 - Perfil de contribuição percentual dos 14 congêneres de PCBs quantificados nos indivíduos de golfinho-rotador coletados ao longo da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil.



Fonte: A autora, 2020.

Figura 12 - Perfil de contribuição percentual considerando o grau de cloração dos PCBs nos indivíduos de golfinho-rotador coletados ao longo da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil.

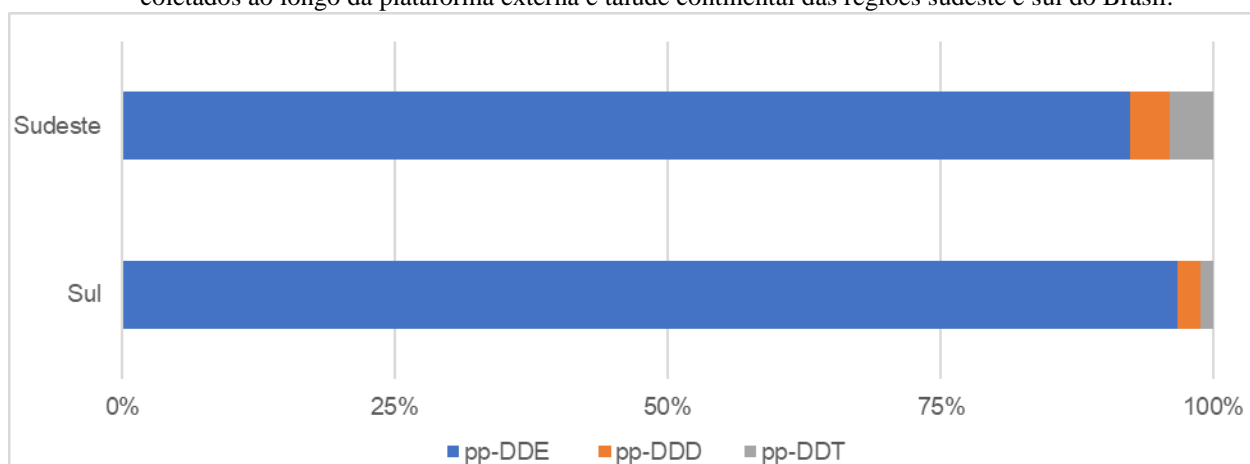


Fonte: A autora, 2020

### 5.1.2 DDT e seus metabólitos

Não foram encontradas diferenças significativas (Teste U Mann Whitney;  $p = 0,2$ ) entre concentrações medianas de  $\Sigma$ DDT das regiões sudeste (4215 ng/g lip) e sul (3189 ng/g lip). Dentre o perfil de  $\Sigma$ DDT o maior contribuinte foi o p,p' DDE para ambas as regiões, seguido do p,p' DDT e p,p' DDD para a região sudeste, e o oposto para a região sul (Figura 13).

Figura 13 - Perfil de contribuição percentual de DDT e seus metabólitos em indivíduos de golfinho-rotador coletados ao longo da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil.



Fonte: A autora, 2020.

A razão p,p' DDE/ $\Sigma$ DDT é utilizada para avaliar se há entrada recente de DDT no ambiente, e indicar contaminação histórica na área de estudo, quando seu valor é maior que 0,6. Para ambas as regiões a razão mediana encontrada foi 1. Também foi calculada a razão  $\Sigma$ DDT/ $\Sigma$ PCB, utilizada para indicar qual a principal atividade fonte de contaminação (agrícola/sanitária ou industrial/urbana) para uma região. A região sudeste apresentou um valor mediano de 0,8, indicando maior influência industrial/urbana e a região sul, 1,5, indicando maior influência agrícola/controlado de vetores, sendo essa diferença significativa ( $p < 0,05$ ).



### 5.1.3 Mirex

O mirex foi o composto de menor contribuição para ambas as regiões. Também não foram encontradas diferenças significativas (Teste U Mann Whitney;  $p = 0,9$ ) entre as concentrações medianas de Mirex das regiões sudeste (1274 ng/g lip) e sul (1393 ng/g lip).

## 5.2 Diferenças entre os perfis de bioacumulação

Para avaliar possíveis diferenças nos perfis de bioacumulação na área de estudo amostrada, os indivíduos foram separados em grupos menores de acordo com a região em que foram coletados, formando-se então as seguintes divisões:

- a) RJ/CF = Rio de Janeiro/Cabo Frio (n = 5);
- b) RJ/SP = Rio de Janeiro/São Paulo (n = 10);
- c) SP/PR = São Paulo/Paraná (n = 6);
- d) SC = Santa Catarina (n = 12);
- e) RS = Rio Grande do Sul (n = 9).

O indivíduo que apresentou todas as concentrações abaixo de LQ foi removido desta análise. Foram encontradas diferenças significativas entre os perfis das regiões amostradas (Wilks' Lambda: 0,001;  $F(72,81) = 6,2$ ;  $p < 0,001$ ). As 18 variáveis inseridas no modelo foram aceitas. Os compostos que mais forçaram separação no eixo 1 foram: PCB 99 e 105 positivamente e PCB 180 negativamente, já no eixo 2 foram: PCB 153 e 180 positivamente, e pp DDE e Mirex negativamente.

O percentual de classificação correto de todos os grupos foi de 100% (Tabela 5). As maiores distâncias de *Mahalanobis* ( $D^2$ ) foram observadas entre os indivíduos de RJ/CF e RJ/SP ( $D^2 = 193,7$ ), e RJ/CF e RS ( $D^2 = 199,2$ ), por outro lado, as menores distâncias foram observadas entre os indivíduos de SP/PR, SC e RS (Tabela 6). Todos os grupos apresentaram separações significativas entre si, ainda que algumas distâncias fossem comparativamente pequenas. A Figura 14 apresenta a separação observada entre esses grupos obtida através da análise discriminante e das variáveis canônicas. De forma geral, é possível destacar 3

agrupamentos principais: RJ/CF, RJ/SP e um grupo maior que os demais subgrupos se aproximam na “Área Sul”.

Tabela 5 - Percentual de classificação dos grupos coletados na plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil.

Perfil	%	RJ/CF	RJ/SP	SP/PR	SC	RS
RJ/CF	100	5	0	0	0	0
RJ/SP	100	0	10	0	0	0
SP/PR	100	0	0	6	0	0
SC	100	0	0	0	12	0
RS	100	0	0	0	0	9
Total	100	5	10	6	12	9

Legenda: (RJ/CF) Rio de Janeiro/Cabo Frio; (RJ/SP) Rio de Janeiro/São Paulo; (SP/PR) São Paulo/Paraná; (SC) Santa Catarina; (RS) Rio Grande do Sul.

Fonte: A autora, 2020.

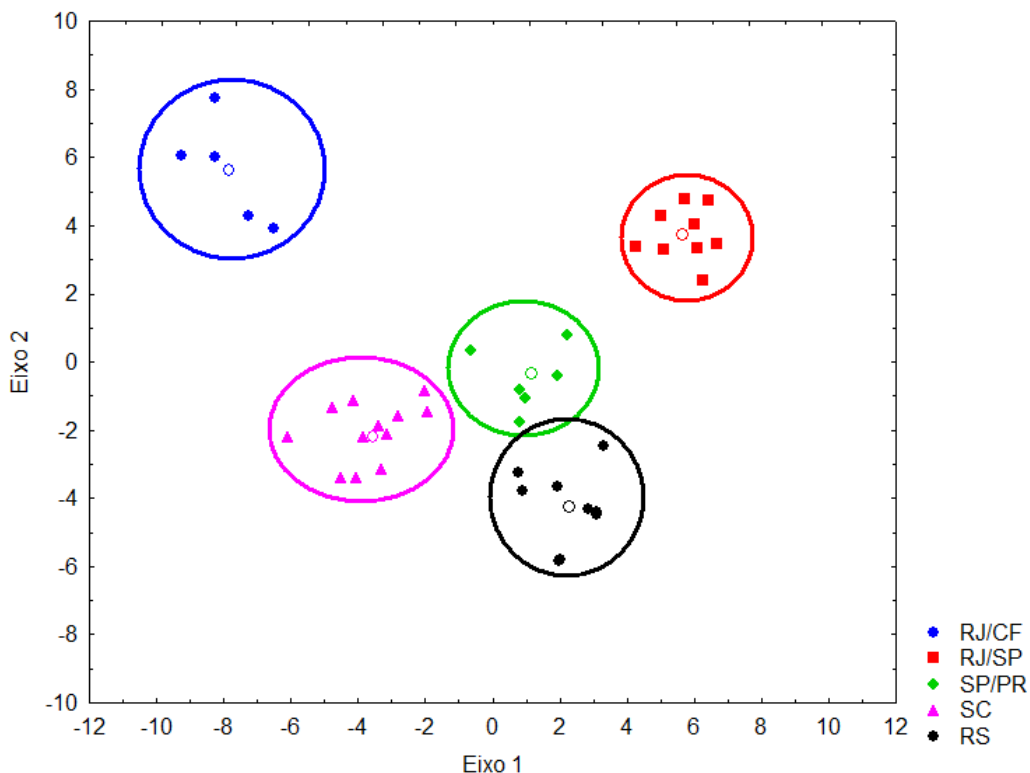
Tabela 6 - Valor de F, distância de Mahalanobis ( $D^2$ ) e significância das distâncias entres as regiões coletadas na plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil.

Grupo x grupo	Valor de F	Distância Mahalanobis ( $D^2$ )	Valor de p
RJ/CF x RJ/SP	19,39	193,67	0,001
RJ/CF x SP/PR	10,49	128,10	0,001
RJ/CF x SC	8,96	84,55	0,001
RJ/CF x RS	19,23	199,20	0,001
RJ/SP x SP/PR	5,23	46,42	0,001
RJ/SP x SC	20,28	123,82	0,001
RJ/SP x RS	11,47	80,67	0,001
SP/PR x SC	3,51	29,24	0,001
SP/PR x RS	3,14	29,04	0,008
SC x RS	7,36	47,66	0,001

Legenda: (RJ/CF) Rio de Janeiro/Cabo Frio; (RJ/SP) Rio de Janeiro/São Paulo; (SP/PR) São Paulo/Paraná; (SC) Santa Catarina; (RS) Rio Grande do Sul.

Fonte: A autora, 2020.

Figura 14 - Gráfico da análise discriminante e das separações observadas através das variáveis canônicas realizado para os indivíduos de golfinho-rotador coletados na plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil.



Legenda: (RJ/CF) Rio de Janeiro/Cabo Frio; (RJ/SP) Rio de Janeiro/São Paulo; (SP/PR) São Paulo/Paraná; (SC) Santa Catarina; (RS) Rio Grande do Sul.

Fonte: A autora, 2020.

### 5.3 Diferenças entre bioacumulação de compostos organoclorados e o sexo dos indivíduos

Dentre os indivíduos de golfinho-rotador foram identificados 30 fêmeas, 12 machos e 1 inconclusivo. Segundo registros da literatura a proporção sexual na área de estudo entre fêmeas e machos para a espécie foi entre 2:1 e 3:1 (PMC, 2016; 2019), corroborando com observado no presente trabalho.

Considerando todos os machos e fêmeas da área de estudo, não foram observadas diferenças significativas nas concentrações de  $\Sigma$ PCB e  $\Sigma$ DDT, mesmo considerando os congêneres e metabólitos (Teste U Mann Whitney;  $p > 0,05$ ). Por outro lado, o Mirex apresentou diferença significativa entre os sexos ( $p = 0,04$ ), e as maiores concentrações foram encontradas nos indivíduos machos (Tabela 7; Figura 15).

Vale destacar também, que um indivíduo do sexo feminino apresentou a concentração de todos os compostos abaixo do limite de quantificação, o que não ocorreu entre os machos.

Tabela 7 - Concentração dos compostos organoclorados analisados ( $\Sigma$ PCB,  $\Sigma$ DDT e Mirex) em indivíduos machos e fêmeas de golfinho-rotador do talude das regiões sudeste e sul do Brasil.

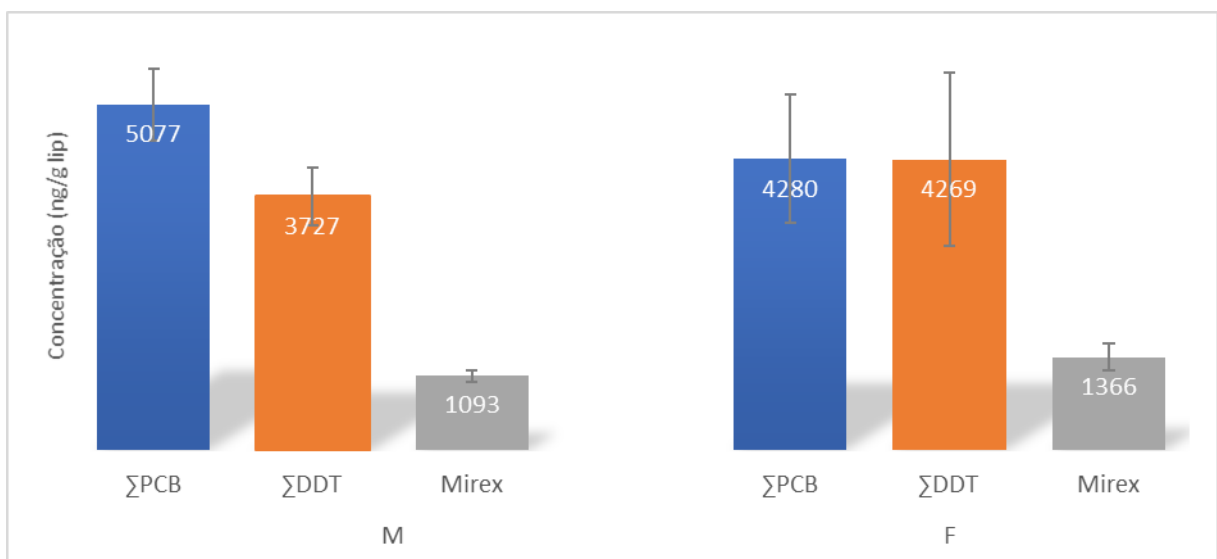
	<b>Organoclorados (ng/g lip)</b>		
	$\Sigma$ PCB	$\Sigma$ DDT	Mirex
<b>Fêmeas (n = 30)</b>			
média $\pm$ dp	5294 $\pm$ 2716	4151 $\pm$ 2321	1190 $\pm$ 396
mediana	5077	3727	1093
min-max	475 - 12704	496 - 12934	548 - 2032
<b>Machos (n = 12)</b>			
média $\pm$ dp	5301 $\pm$ 3239	6135 $\pm$ 4401	1677 $\pm$ 664
mediana	4280	4269	1366
min-max	2061 - 13267	2438 - 15344	873 - 3140

Legenda: (DP) desvio padrão; (Mín) mínimo; (Máx) máximo; (<LQ) menor que o limite de quantificação; (n) quantidade de amostras.

Nota: Os dados de média, desvio padrão, mediana, mínimos e máximos estão expressos em ng/g lip, de acordo com o sexo.

Fonte: A autora, 2020.

Figura 15 – Gráfico das concentrações medianas de  $\Sigma$ PCB,  $\Sigma$ DDT e Mirex em machos e fêmeas de golfinho-rotador coletados nas regiões sudeste e sul do Brasil.



Legenda: F = Fêmeas; M = Machos. As barras cinza representam as barras de erro padrão.

Fonte: A autora, 2020.

## 6 DISCUSSÃO

### 6.1 Perfil de bioacumulação de golfinho-rotador das regiões sudeste e sul do Brasil

Quanto ao perfil geral de contaminação de compostos organoclorados em golfinho-rotador das regiões sudeste e sul do Brasil, os PCBs e DDTs foram os mais encontrados, seguido pelo Mirex. Historicamente, os DDTs e PCBs foram os compostos mais utilizados no Brasil e em todo mundo (YOGUI et al., 2010; MMA 2015). São considerados os mais persistentes, lipofílicos e de menor degradabilidade dentre os organoclorados, ficando assim, estocados no tecido adiposo dos cetáceos por mais tempo (PRUDENTE et al., 1997; BORRELL et al., 2010). Portanto, sua predominância nos perfis de contaminação corrobora com outros artigos da literatura sobre a espécie (e.g. PRUDENTE et al., 1997; BACHMAN et al., 2014; SANTOS-NETO et al., 2014; DIRTU et al., 2016).

O mirex, apesar de não ter sido tão amplamente empregado, sua estrutura química mais complexa, permite que ele também possua grande resistência ambiental e seja encontrado com representatividade nos perfis de contaminação de cetáceos (KAISER, 1978; YOGUI; SANTOS; MONTONE, 2003; ALONSO et al., 2010).

Ao longo das regiões sudeste e sul do Brasil ocorre intensa atividade industrial, agrícola e urbana, uma série de sistemas estuarinos e suas bacias de drenagem podem contribuir com grandes quantidades de compostos químicos para o ambiente marinho costeiro a partir de tais efluentes (DORNELES et al., 2007). Nessa área, encontram-se as Baías de Guanabara, Sepetiba e Ilha Grande (RJ), o sistema estuarino de Santos e São Vicente e estuário de Cananéia (SP), Baía de Paranaguá (PR), Baía da Babitonga (SC), Lagoa dos Patos (RS) e estuário do Rio da Prata (Argentina).

Ainda que essas atividades ocorram na região costeira, é importante ressaltar o transporte desses compostos através das correntes oceânicas, espécies migratórias e da dispersão atmosférica para regiões mais distantes do litoral (GROSE; BASTA; LAPOINT, 1999), em que são transportados da costa e plataforma para além do talude (ROMERO-ROMERO et al., 2017). Geralmente, as concentrações de organoclorados na região costeira são maiores do que em alto mar, devido à proximidade com áreas fonte de contaminação (DIRTU et al., 2016; GIRONES et al., 2020)

### 6.1.1 PCBs

A maior contribuição de PCBs (50%) e a maior quantidade de congêneres (n=14), assim como suas concentrações mais altas foram reportadas para os indivíduos de golfinho-rotador da região sudeste. Isso indica uma maior influência de atividades da indústria e urbanização, quando comparado a região sul, onde os PCBs representaram apenas cerca de 23% no perfil geral de contaminação.

A região sudeste possui intensa atividade industrial e urbana devido ao conjunto de complexos industriais lá existentes, especialmente nos estados do Rio de Janeiro e São Paulo. O Rio de Janeiro, por exemplo, possui cerca de 22 mil indústrias e uma população de mais de 17 milhões de habitantes (CNI, 2019). As baías de Guanabara, Sepetiba e Ilha Grande, contribuem com aportes consideráveis de efluentes industriais e domésticos devido ao crescimento na região ao longo do tempo (SILVA-FILHO, 2015; INEA, 2011). São Paulo, por sua vez, possui o maior complexo industrial do Brasil, o Complexo de Cubatão, e o maior porto da América Latina, o Porto de Santos, contribuindo assim para o aporte desses contaminantes para o ambiente (YOGUI et al., 2010; LAMPARELLI et al., 2001).

Quanto ao grau de cloração, foram encontrados os hexa, hepta e penta-clorados, em ordem decrescente de contribuição para a área de estudo. Segundo Penteado e Vaz (2001) as principais misturas comerciais utilizadas no país foram importadas dos Estados Unidos e da Alemanha (Aroclor 1248, 1254 e 1260), e possuem majoritariamente de 5 a 7 moléculas de cloro em sua formulação.

Quanto aos congêneres, os PCBs 153, 138 e 180 foram os mais representativos para ambas as regiões. Além de serem os mais encontrados nas misturas supracitadas, esses compostos também são os mais recalcitrantes, portanto são mais difíceis de serem degradados no ambiente e metabolizados pelos animais (TANABE et al., 1988). É importante frisar que o grau de cloração e os congêneres mais representativos encontrados no presente trabalho corroboram com outros estudos da literatura para o golfinho-rotador como para outras espécies de odontocetos (e.g. BACHMAN et al., 2014; DURANTE et al., 2016; LAILSON-BRITO et al., 2012; DIRTU et al. 2016; ROMERO-ROMERO et al., 2017).

Já os PCBs com menor grau (2 - 4) e maior grau (8 - 10) de cloração não foram detectados no tecido adiposo subcutâneo dos indivíduos de golfinho-rotador neste trabalho. Os compostos com menor número de cloros tendem a ser metabolizados mais rapidamente pelos organismos (PENTEADO; VAZ, 2001; TANABE et al., 1988). Além disso,

considerando o transporte atmosférico de PCBs e o efeito de destilação global, esses mesmos compostos possuem maior capacidade de serem transportados para locais mais distantes das áreas-fonte, acumulando-se nas regiões polares. Enquanto isso, os PCBs com maior grau de cloração, tendem a ficar retidos próximo as áreas fontes (WANIA; MACKAY, 1996). Embora outros trabalhos realizados com o golfinho-rotador e outras espécies de hábito oceânico já tenham reportado a presença de PCBs com menor grau de cloração (e.g. LAILSON-BRITO et al., 2012; SANTOS-NETO et al., 2014). É importante salientar que possivelmente devido à relação massa/volume das amostras no presente estudo, esses compostos não tenham sido detectados, especialmente se estivessem em baixas concentrações (VIDAL, 2010).

Takahashi, Tanabe e Kawagushi (2000) reportaram o predomínio de PCBs e DDTs em peixes mictofídeos no Japão, indicando a entrada desses compostos em teias tróficas mesopelagiais. Como esses peixes são os principais itens alimentares de golfinho-rotador, é possível indicar a transferência desses compostos pela via alimentar. No Brasil, a ausência de análise de contaminantes nesses peixes dificulta a compreensão da capacidade de biomagnificação desses compostos em teias tróficas oceânicas.

Uma outra proposta interessante para explicar a presença desses compostos de maior peso molecular no perfil de contaminação de golfinhos-rotador, pode ser sugerida a partir de da tendência desses compostos a se aderir ao material particulado e serem transportados para o fundo (TAKAHASHI; TANABE; KAWAGUSHI, 2000; TANABE; TATSUKAWA, 1983), ficando assim biodisponíveis para teias tróficas mesopelagiais e profundas (JAMIESON et al., 2017). Durante et al. (2016) reportou também a presença desses compostos em indivíduos de golfinho-de-Fraser na Argentina. Ambas as espécies de golfinho se alimentam primordialmente de peixes mictofídeos, e embora o perfil de contaminação seja diferente entre as espécies, os PCBs 138 e 153 estavam presentes em ambas, respondendo por grande parte da concentração total de PCBs.

Jepson et al. (2016) reportaram concentração-limite de 41.000 ng/g lip para a ocorrência de efeitos deletérios em mamíferos marinhos, enquanto Kannan et al. (2000) propuseram a concentração de 17.000 ng/g lip para a ocorrência de alterações no sistema imune desses animais. Hall et al. (2006) também definiram a concentração de 10.000 ng/g lip para redução da sobrevivência da prole, enquanto Schwacke et al (2002) definiram o limite para falhas reprodutivas em fêmeas em 14.800 ng/g lip. Embora as concentrações medianas de compostos organoclorados encontradas no presente estudo estejam uma ordem de grandeza abaixo dos valores reportados nos trabalhos acima, a concentração máxima reportada para PCB foi próxima (13.267 ng/g lip). Podendo indicar a ocorrência de efeitos tóxicos iniciais

nesses organismos, especialmente quanto a alterações reprodutivas (HALL et al., 2006). Segundo Desforgues et al. (2016) as primeiras alterações fisiológicas capazes de alterar o sistema imune podem ocorrer em concentrações menores do que as supracitadas. O relatório do Projeto de Monitoramento de Cetáceos (PMC, 2019), realizado anualmente na Bacia de Santos (no presente trabalho corresponde a região SE), reportou a presença de lesões na pele de golfinhos-rotadores da área de estudo relacionadas a ocorrência de poxvírus. Essa doença é associada a deficiências do sistema imunológico (BRESSEM; WAEREBEEK, 1996), evidenciando a susceptibilidade desses animais a ocorrência de patologias (AGUILAR; BORRELL, 1994), estando expostos aos efeitos desses poluentes mesmo vivendo em áreas oceânicas.

#### 6.1.2 DDTs

O DDT e seus metabólitos apresentaram concentrações similares nas regiões sudeste e sul do Brasil, no entanto, para a região sul sua contribuição foi de quase 70% no perfil de contaminação dos indivíduos, indicando assim, a maior influência e importância de compostos de origem agrícola na região abaixo do Cabo de Santa Marta.

Ainda que na região sudeste, os PCBs possuam representatividade de 50% no perfil, é importante destacar que os outros 50% são representados por compostos oriundos de atividades agrícolas e de saúde pública, como os DDTs (40%) e o Mirex (10%), indicando forte influência desses setores nesta região.

O litoral sul de São Paulo, as regiões de Paraná e Santa Catarina são locais tradicionalmente caracterizados pelo desenvolvimento da agricultura local e pelo uso de tratamentos na saúde pública, e que foram diretamente impactados pelo uso de DDT no passado (YOGUI; SANTOS; MONTONE, 2003; LAILSON-BRITO et al., 2010; RIZZI; TANIGUCHI; MARTINS, 2017). Assim, ainda que Rio de Janeiro e São Paulo possuam um caráter mais industrializado, aqueles estados contribuem no aporte de pesticidas para o perfil de contaminação da região sudeste.

TANABE et al (1993) e PRUDENTE et al (1997) reportam altas concentrações de DDTs em espécies tropicais, devido ao seu intenso uso em países emergentes para agricultura e no tratamento de vetores de doenças tropicais, como a malária. Isso pode explicar também sua uniformidade ao longo da área de estudo.



O p,p'-DDE foi o metabólito de DDT que apresentou maior contribuição dentro do perfil de contaminação dos indivíduos de golfinho-rotador das regiões sudeste e sul, analisados no presente estudo, contribuindo com mais de 90% do  $\Sigma$ DDT. O p,p'-DDE também é a forma mais estável dos DDTs, e por também ser lipofílico e persistente, é muito encontrado no tecido adiposo dos animais (AGUILAR, 1984).

É comum em estudos com mamíferos marinhos que se avalie a cronologia de exposição ao DDT a partir da razão p,p'-DDE/ $\Sigma$ DDT. Aguilar (1984) estabeleceu que valores acima de 0,6 indicam um ambiente estável, sem entrada recente de DDT. No presente estudo, para as regiões sudeste e sul, a razão mediana foi de 1, com todos os indivíduos apresentando valores acima de 0,7, evidenciando que não há aporte recente de DDT ao longo da área de estudo, indicando uma contaminação histórica. Razões acima de 0,7 também foram observadas para outras espécies das regiões sudeste e sul do Brasil (ALONSO et al., 2010; LAILSON-BRITO et al., 2010, 2012; KAJIWARA et al., 2004), reafirmando o declínio no uso de pesticidas a base de DDT no local.

A razão  $\Sigma$ DDT/ $\Sigma$ PCB por sua vez, é utilizada para indicar qual o tipo de atividade mais influencia no perfil de contaminação de uma região (agrícola/controle de vetores x industrial/urbano) (AGUILAR, 1987). Quando  $> 1$ , essa razão indica maior influência de compostos de origem agrícola, e quando  $< 1$ , indica maior influência de compostos de origem industrial. No caso do ambiente oceânico, é importante ressaltar que o predomínio desses compostos indica também a eficiência do transporte desses compostos para locais distantes de áreas fonte.

Para a região sudeste o valor mediano foi de 0,83 e para a região sul foi de 1,52. O predomínio de PCBs sobre DDTs no perfil de contaminação dos animais para a região sudeste, corrobora com o encontrado em outros estudos realizados com espécies do Rio de Janeiro e São Paulo (LAILSON-BRITO et al., 2010; 2012; ALONSO et al., 2010; YOGUI et al., 2010; LEONEL et al., 2012), uma vez esta área está sob maior influência de compostos de origem industrial e urbana. Por outro lado, em espécies analisadas no Paraná e São Paulo, o oposto foi observado (YOGUI; SANTOS; MONTONE, 2003; KAJIWARA et al., 2004; LAILSON-BRITO et al., 2010), indicando também o aporte e influência dos compostos de origem agrícola para a região sudeste.

Para a região sul, a maior contribuição de DDTs indica presença de compostos oriundos da agricultura. O Brasil, Uruguai e Argentina foram grandes consumidores e produtores de pesticidas na América do Sul devido à sua grande produção agrícola ao longo dos anos, conseqüentemente isso pode refletir nos perfis de contaminação observados na área

de estudo, especialmente na região sul do país (GIRONES et al., 2020; EVA et al., 2004). Embora Durante et al. (2016) também tenham reportado essa maior influência para o golfinho-de-Fraser da Argentina (1,35), Leonel et al. (2010) identificaram maior influência dos PCBs sob os DDTs em toninhas no Rio Grande do Sul. Os autores atribuíram essa ocorrência a influência das bacias de drenagem da Lagoa dos Patos e Rio da Prata, mesmo que a região seja historicamente conhecida por seu desenvolvimento agrícola. Essas diferenças nos perfis de contaminação podem estar associadas a diferenças no metabolismo, dieta e/ou as distintas áreas de forrageamento das espécies (AGUILAR; BORRELL; PASTOR, 1999; HANSEN, 2004).

Como a pluma do rio da Prata e da lagoa dos patos é capaz de ser transportada para além da plataforma continental, é importante considerar tais massas d'água como fontes de poluentes para região, principalmente pela associação ao material particulado e à biota (MOLLER et al., 2008). Assim como para os PCBs, o transporte oceânico e atmosférico contribuem com a entrada de DDT no ambiente marinho, até que afundam e adentram nas teias tróficas mesopelagiais (TANABE; TATSUKAWA, 1983; TAKAHASHI; TANABE; KAWAGUSHI, 2000). As concentrações de DDT na região sul reportadas no presente trabalho estão na mesma ordem de grandeza do que as reportadas por Leonel et al (2010) e Lago (2006) para a odontocetos da lagoa dos patos, e da região costeira do Rio Grande do sul, enquanto a concentração de PCBs foram maiores na costa em uma ordem de grandeza.

Os efeitos deletérios associados ao DDT também estão relacionados a disfunções reprodutivas e imunológicas, sendo assim, importante considerar os efeitos sinérgicos da mistura de compostos aos quais os animais estão expostos (JAYARAJ; MEGHA; SREEDEV, 2016; TANABE; IWATA; TATSUKAWA, 1994).

### 6.1.3 Mirex

O Mirex foi o terceiro composto mais encontrado no perfil de contaminação dos golfinhos-rotadores das regiões sudeste e sul do Brasil. As concentrações entre essas localidades não foram muito diferentes, indicando uma possível uniformidade em sua distribuição geográfica, o que pode ser atribuído ao seu uso principalmente no Brasil, Uruguai e Argentina (BARRA et al., 2006).

O Brasil importou cerca de 314 toneladas entre 1989 e 1998 (MMA, 2015). Apesar deste composto também ter sido utilizado na agropecuária e como retardantes de chama para plásticos, borrachas e materiais elétricos, sua principal aplicação foi no controle de formigas em fazendas de agricultura (MMA, 2015; YOGUI et al., 2010; YOGUI; SANTOS; MONTONE, 2003; CETESB, 2017). Portanto, a ocorrência desse composto no tecido adiposo da espécie indica a presença de compostos oriundos da atividade agrícola na área de forrageamento desses animais.

Embora, existam poucas informações disponíveis na literatura reportando níveis de Mirex em matrizes ambientais, a concentração média no Brasil está em torno de 3 a 50 vezes maior do que as médias em outros países (MMA, 2015). No presente estudo, as concentrações de Mirex foram uma das maiores já reportadas até então para cetáceos das regiões sul e sudeste do Brasil (ALONSO et al., 2010; YOGUI; SANTOS; MONTONE, 2003; YOGUI et al., 2010; LEONEL et al., 2010; 2012), ficando abaixo apenas de indivíduos de golfinhos-de-dentes-rugosos do Rio de Janeiro, Paraná e Rio Grande do Sul (OLIVEIRA-FERREIRA, 2020). As concentrações estão descritas no Apêndice.

O Mirex possui estrutura molecular muito complexa, contendo 12 átomos de cloro em sua composição, e dessa forma, apesar de não ter sido tão utilizado, quando comparado aos DDTs e PCBs, é um dos compostos de mais persistentes e de difícil degradação. Possui grande potencial lipofílico, bioacumulativo e biomagnificativo, sendo assim, encontrado em nos tecidos dos animais (KAISER, 1978; WATERS, HUFF, GERSTNER, 1977; YOGUI; SANTOS; MONTONE, 2003; ALONSO et al., 2010; ATSDR, 2020).

Em sistemas oceânicos oligotróficos, devido a limitação de nutrientes, as teias tróficas são mais alongadas (devido à maior ciclagem de MO) e há um elevado aproveitamento energético por parte das espécies. Tal fato poderia aumentar o potencial de biomagnificação desse composto e explicar as elevadas concentrações de mirex para golfinhos-rotadores (FENG, et al., 2017; REN et al., 2017; CHOUVELON et al., 2018). Ainda que essa espécie se alimente em menor nível trófico, a biomagnificação se torna grande por conta desse maior aproveitamento energético.

Além disso, por ser um composto altamente hidrofóbico, e com baixo vapor de pressão, seu transporte atmosférico é restrito. Os efluentes agrícolas atuam como importante fonte de Mirex para as áreas costeiras, uma vez que possuem facilidade em se aderir ao material particulado, e depositar no sedimento. Assim, o mirex tende a ficar retido próximo às áreas fonte (WANIA; MACKAY, 1996; CETESB, 2017; ATSDR, 2020). A presença desses compostos no perfil de contaminação de golfinhos-rotadores da região do talude também pode

estar relacionada ao transporte desses compostos da costa para além da plataforma, seja pela influência de plumas costeiras em áreas mais distais, pelo transporte de presas contaminadas para tais regiões, ou ainda de material particulado em suspensão na água e no ar (KAISER, 1978; CETESB, 2017; ATSDR, 2020). Assim como discutido para os PCBs e DDTs, pode ser que ocorra um afundamento mais rápido desse composto devido à associação ao material particulado, contribuindo para concentrações elevadas em teias tróficas mesopelagiais (TANABE; TATSUKAWA, 1983; TAKAHASHI; TANABE; KAWAGUSHI, 2000).

O mirex parece não ser metabolizado por mamíferos, permanecendo estocado principalmente no tecido adiposo (WATERS; HUFF, GERSTNER, 1977; ATSDR, 2020). Os principais efeitos associados ao mirex estão relacionados a danos e presença de tumores no fígado, diminuição da fertilidade, atrofia aos testículos, e alterações nos rins, olhos e tireoide (CETESB, 2017; ATSDR, 2020). Além disso, Sun e colaboradores (2020) reportaram alto coeficiente de partição tecido/sangue para cérebro e testículos em golfinho-corcunda-indopacífico (*Sousa chinensis*), o que poderia aumentar o risco de efeitos reprodutivo e neurológicos associados ao Mirex.

## 6.2 Diferenciação geográfica

No presente trabalho, a função discriminante foi usada para avaliar possíveis diferenças nos perfis de bioacumulação dos indivíduos de golfinho-rotador ao longo das regiões sudeste e sul do Brasil. Segundo Aguilar (1987) os compostos organoclorados podem ser utilizados para diferenciar populações de cetáceos, uma vez que 90% da sua carga de contaminantes é adquirida através da alimentação. Tais diferenciações seriam atribuídas a diferenças na dieta ou no local de forrageamento, servindo também como ferramenta para auxiliar na conservação das espécies (AGUILAR, 1987; HANSEN et al., 2004).

O método da análise discriminante também foi aplicado por Lailson-Brito et al (2010; 2012) e Santos-Neto et al (2014). A partir da avaliação do perfil de contaminação de espécies de delfinídeos, foi possível identificar a separação de grupos de acordo com a sua área de vida e hábitos de forrageamento, sugerindo a utilização de diferentes teias tróficas por esses animais. Esses resultados foram observados tanto em espécies que frequentam baías costeiras distintas, como em botos-cinzas do Rio de Janeiro (Lailson-Brito et al., 2010),

quanto aquelas de hábitos costeiros, de plataforma e oceânicos analisados no Rio de Janeiro (Lailson-Brito et al., 2012) e no Ceará (Santos-Neto et al., 2014).

Embora o golfinho-rotador seja uma espécie oceânica, que possui grande mobilidade, ampla área de forrageamento (FARIA, 2013; PMC, 2019), e teria a contaminação de diversas áreas. A análise discriminante realizada no presente estudo revelou, no entanto, diferenças significativas nos padrões de bioacumulação dos indivíduos das regiões sudeste e sul do Brasil (Figura 15; Tabela 6). Foi possível observar uma forte separação em 3 grupos: Cabo Frio, Rio/São Paulo e Área Sul, em que dentro da área sul, embora pequena, também houve distinções. A diferenciação entre RJ/CF e RJ/SP foi explicada pela proporção de PCBs, evidenciando como esses locais realmente são os mais industrializados e urbanizados, porém é possível que a intensificação da ressurgência em CF, ajude na discriminação dos perfis de contaminação e teias tróficas da região. Por outro lado, a separação entre os grupos do RJ e da Área Sul, reflete a maior presença de pesticidas nas teias tróficas mais próximas aos estados de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, em que houve maior desenvolvimento agrícola. Os resultados indicam possíveis diferenças ecológicas quanto ao uso de habitat desses animais e/ou na sua alimentação, demonstrando o uso de teias tróficas distintas ao longo da área de estudo. As diferenças encontradas nos perfis também podem indicar dissimilaridades na eficiência de transporte atmosférico e oceânico entre os compostos (Lailson-brito et al., 2012).

O resultado encontrado no presente estudo corrobora com dois aspectos encontrados na literatura associados com padrões de distribuição e abundância de espécies ao longo da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil. Os relatórios do Projeto de Monitoramento de Cetáceos (PMC, 2016; 2018; 2019) ao avaliar a densidade de cetáceos ao longo da região sudeste, apesar de encontrar diversos pontos de concentração, destacaram 3 áreas com elevada densidade, também nas regiões de Cabo Frio, São Paulo e próximo a Florianópolis (SC). Os autores sugerem que essa variabilidade pode estar relacionada a processos oceanográficos de mesoescala (entre 100-300 km e 2-3 meses), como frentes, meandros e ressurgências. Tais processos motivariam ambientes de elevada produtividade, o que aumentaria a disponibilidade de presas e consequentemente explicariam essa distribuição espaço-temporal de cetáceos (BOST et al., 2009; FORCADA, 2009; PMC, 2019).

Separação similar também foi observada ao analisar a distribuição de espécies de ictioplâncton ao longo da área de estudo. Katsuragawa, Muelbert e Dias (2006), ao revisar o tema na plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil,

destacaram o predomínio de larvas de peixes mesopelagiais (> 50%), principalmente das famílias Myctophidae e Sternoptychidae. Na qual, a primeira, compõe o principal item alimentar de golfinho-rotador já citado na literatura (DOLAR et al., 2003; PONNAMPALAM et al, 2012; JEFFERSON; WEBBER; PITMAN, 2015; PERRIN, 2009). Foi possível distinguir 4 áreas de concentração com elevada densidade: sudeste de Cabo Frio (isóbata de 2500m), sudeste da Ilha de São Sebastião em São Paulo (isóbata de 1000m a 2500m), entre Florianópolis e Cabo de Santa Marta (isóbata de 200m) e no entorno de Rio Grande (isóbata de 200m). Da mesma forma, os autores sugerem e discutem a importância dos processos oceanográficos como mecanismos fundamentais para retenção e acumulação de ovos e larvas nessas regiões, gerando descontinuidades na sua distribuição.

Portanto, sugere-se que as características oceanográficas observadas ao longo da área de estudo, por proporcionarem distintas áreas de produtividade, poderiam influenciar na diferenciação das teias tróficas oceânicas e na distribuição dos contaminantes. E que esse padrão estaria refletido nas diferenciações encontradas nos perfis de contaminação dos indivíduos na análise discriminante.

As zonas de ressurgências podem diferenciar o perfil de contaminação da região sudeste, enquanto a confluência subtropical e o aporte de águas da Lagoa dos Patos e do Rio da Prata teriam essa atribuição, na região sul. A pequena diferenciação observada nos perfis de contaminação dos indivíduos localizados entre os estados de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (“Área sul”) talvez possa refletir o efeito da sazonalidade marcada da confluência e da pluma costeira na região, que variam entre verão e inverno (MOLLER et al., 2008; PIOLA et al., 2008). Esse fenômeno poderia possibilitar uma mistura, homogeneizando ou reduzindo diferenças entre a contaminação da área sob influência, ou ainda indicar a movimentação dos indivíduos ao longo dessa área conforme descrito por Troina et al. (2020). Os autores ao avaliar diferenças latitudinais e sazonais, através da análise de isótopos estáveis identificaram diferenças significativas na composição isotópica quando comparadas amostras de outono e primavera para a espécie. Esse resultado indicaria a movimentação dos indivíduos para regiões mais ao sul para se alimentar nos meses mais quentes, quando a CB também se desloca para a mesma região. Por outro lado, o mesmo estudo não identificou segregações espaciais para o golfinho-rotador ao longo da área de estudo.

Diferenças genéticas que pudessem confirmar separações de diferentes populações de golfinho-rotador nas regiões sudeste e sul do Brasil também não foram encontradas (VOLPI, 2012; FARIA, 2013; SILVA, 2021). No entanto, Volpi (2012) identificou a presença de haplótipos muito diferentes entre si na população dessas regiões, e embora não tenha

encontrado um padrão de diferenciação biogeográfico, a autora atribuiu essa questão a uma possível restrição de fluxo gênico devido a fatores comportamentais da espécie, como por exemplo, a segregação em grupos.

Por fim, a identificação de diferenças significativas nos perfis de contaminação do presente estudo parece indicar, que embora os golfinhos-rotadores possuam hábito oceânico, possivelmente frequentam diferentes locais de forrageamento. Pode ser observado também como as características oceanográficas contribuem para a diferenciação dessas teias tróficas em sistemas oceânicos a partir das áreas com elevada produtividade. Essa análise pode atuar como uma ferramenta auxiliar eficiente na identificação de populações ecológicas, no entanto, devido ao baixo número amostral dos subgrupos, afirma-se a necessidade de mais estudos para certificar a separação observada.

É importante ressaltar também que possivelmente com o aquecimento global e as alterações nas variáveis meteorológicas (e.g. temperatura, precipitações, vento e padrões de circulação), futuramente ocorram modificações nas dinâmicas oceanográficas e na localização das frentes, influenciando também na distribuição das espécies. O que por consequência, também poderá afetar no comportamento, distribuição, toxicidade e remobilização desses compostos nos oceanos, na biota e demais compartimentos ambientais (BOST et al., 2009; FAIR; BECKER, 2000; LOHMANN et al., 2007; WANG et al., 2016).

### **6.3 Influência do sexo no padrão de acumulação de compostos organoclorados**

Em estudos de contaminantes é fundamental que se avalie a influência dos parâmetros de história de vida dos animais. Pois de acordo com o sexo, idade e maturidade sexual é possível identificar diferenças nas concentrações e em seu perfil de bioacumulação (AGUILAR; BORREL; PASTOR, 1999). Por serem lipofílicos, e bioacumularem ao longo da vida tendo como fonte principal a alimentação (AGUILAR, 1987), indivíduos adultos, naturalmente, possuiriam maiores concentrações de compostos organoclorados, entretanto, de acordo com o sexo e maturidade dos animais pode haver variações (KRATOFIL et al., 2020; ROSS, 2000).

No presente estudo, como as amostras são oriundas de biópsia remota, dentre os parâmetros de história de vida, apenas o sexo foi possível de ser geneticamente identificado, os quais foram encontrados 30 fêmeas, 12 machos e um indivíduo de sexo inconclusivo.

A concentração de mirex foi significativamente maior nos indivíduos machos do que nas fêmeas, o que pode indicar a transferência materna dos contaminantes das fêmeas adultas para sua prole, conforme já reportado na literatura (HANSEN et al., 2004; BACHMAN et al., 2014). Karuppiah, Subramanian e Obbard (2005) ao avaliarem a concentração de compostos organoclorados em indivíduos de golfinho-rotador da Baía de Bengala, na Índia, observou concentrações 7 vezes maiores em um filhote do sexo masculino quando comparado a uma fêmea madura, e de cerca de 5 vezes maior quando comparado a um macho maduro. Isso indica a importância da transferência placentária e lactacional de compostos organoclorados da mãe para o filhote.

Por outro lado, não foram encontradas diferenças significativas nas concentrações de DDTs e PCBs entre machos e fêmeas, sendo necessário mais estudos para avaliar essa situação. Outros autores que também não verificaram diferenças significativas entre o sexo, atribuíram tal resultado ao baixo número amostral de indivíduos analisados (e. g. YOGUI; SANTOS; MONTONE, 2003; LEONEL et al., 2010; SUN et al., 2020).

Considerando que a transferência materna ocorre apenas em fêmeas sexualmente maduras, a presença de fêmeas que ainda não atingiram a maturidade sexual no conjunto de dados pode contribuir para a não ocorrência dessa diferença (VIDAL, 2010). Embora, em amostragens de biópsia o foco seja em indivíduos adultos e subadultos baseados no tamanho do corpo dos indivíduos (BILGMANN et al., 2007; DIRTU et al., 2016), como no presente estudo a maturidade sexual não foi avaliada, mais conclusões se tornam limitadas.

## **6.4 Panorama global de contaminação da espécie**

### **6.4.1 Contaminação por compostos organoclorados em populações de golfinho-rotador**

O golfinho-rotador é considerado uma das espécies mais abundantes nos oceanos, com estimativas de mais de um milhão de indivíduos em todo mundo (JEFFERSON; WEBBER; PITMAN, 2015; BRAULIK; REEVES, 2018), sendo classificado no status de



“menor preocupação” pela lista vermelha de espécies ameaçadas da IUCN e “deficiente de dados” segundo a última Avaliação do Risco de Extinção da Fauna Brasileira do ICMBio/MMA (BRAULIK e REEVES, 2018; MMA, 2014). Entretanto, devido ao seu hábito oceânico, é um odontoceto de difícil amostragem e conseqüentemente pouco estudado, principalmente do ponto de vista ecotoxicológico.

Através de uma revisão na literatura foi possível encontrar 10 artigos científicos reportando níveis de contaminação por compostos organoclorados em golfinho-rotador no mundo (TANABE et al., 1988; 1993; PRUDENTE et al., 1997; BINH MINH et al., 2000; KARRUPIAH; SUBRAMANIAN; OBBARD, 2005; KAJIWARA et al., 2006; MWEVURA et al., 2010; BACHMAN, et al., 2014; SANTOS-NETO et al., 2014; DIRTU et al., 2016), e um relatório técnico abordando concentrações para indivíduos da região sudeste do Brasil (PMC, 2019). Embora muitos desses trabalhos possuam baixo número amostral, situam a espécie em nível regional.

Na Tabela 8, são apresentadas as concentrações mínimas, máximas e medianas dos trabalhos já realizados para uma comparação com o presente estudo, permitindo assim uma avaliação a nível global da exposição das populações de golfinho-rotador ao problema em questão. Em todos os trabalhos, o tecido adiposo subcutâneo, foi analisado, no entanto, como os resultados foram expressos em diferentes unidades, apenas as concentrações reportadas em peso lipídico foram utilizadas por cautela na comparação de dados (KAJIWARA et al., 2006; MWEVURA et al., 2010; BACHMAN et al., 2014; SANTOS-NETO et al., 2014; DIRTU et al., 2016).

Tabela 8 - Tabela revisional reportando concentrações de compostos organoclorados em indivíduos de golfinho-rotador no mundo.

<b>Localidade</b>	<b>Sexo</b>	<b>n</b>	<b>ΣPCB</b>	<b>ΣDDT</b>	<b>Mirex</b>	<b>Referência</b>
Região SE, Brasil	M/F	33	5437	4215	1274	Presente estudo
			<LQ - 13267	<LQ - 15344	<LQ - 3140	
Região S, Brasil	M/F	10	2159	3225	1393	SANTOS-NETO et al., 2014
			<LQ - 5436	2055 – 6228	<LQ - 1943	
Ceará, NE, Brasil	M	1	7160	690	250	
	F	1	4910	680	380	
Ilha Reunião, Oceano Índico	NA	21	955	432	NA	DIRTU et al., 2016
			30 - 2175	49 - 1550		
Havaí/Ilhas do Pacífico	M/F	10	2090	2530	107	BACHMAN et al., 2014
			427 - 9730	267-15700	21,3 - 573	
Zanzibar, Oceano Índico Oeste	M/F	18	ND	8900	NA	MWEVURA et al., 2010
				1700 - 76000		
Filipinas	M	3	3600	16000	NA	KAJIWARA et al., 2006
			2600 - 5400	15000 - 17000		
Baia de Bengala, Índia	M	3	1600	48000	NA	
			1100 - 2200	32000 - 77000		

Legenda: (SE) Sudeste; (S) Sul; (NE) Nordeste; (n) número de amostras; (NA) Não analisado; (<LD) menor que o limite de detecção; (<LQ) menor que o limite de quantificação;

Nota: As concentrações medianas e os valores de mínimos e máximos estão reportadas para cada trabalho, em ng/g de peso lipídico.

Fonte: A autora, 2021.

As maiores concentrações de  $\Sigma$ PCB foram encontradas no tecido adiposo subcutâneo de indivíduos de golfinho-rotador das regiões sudeste (presente estudo) e nordeste do Brasil (SANTOS-NETO et al., 2014), e das Filipinas (KAJIWARA et al., 2006). A região sudeste é região mais desenvolvida do país (IBGE 2011, 2019), e por consequência pode contribuir com mais compostos oriundos de atividades urbanas e industriais. Os indivíduos do nordeste, por sua vez, foram coletados no Ceará, o terceiro estado mais desenvolvido da região, onde são encontradas atividades da indústria têxtil e alimentícia (SANTOS-NETO et al., 2014). Os indivíduos analisados nas Filipinas apresentaram concentrações na mesma ordem de grandeza que os do Brasil (KAJIWARA et al., 2006), embora seja um país de baixo desenvolvimento industrial e nunca tenha fabricado PCBs, as Filipinas acumularam cerca de 6.879 toneladas do composto em equipamentos elétricos e resíduos industriais (UNIDO, 2015). Ainda assim, é importante ressaltar, que o baixo número amostral dos estudos das Filipinas e do Ceará exigem cautela na comparação dos dados.

A região sul do Brasil (presente estudo) apresentou concentrações de  $\Sigma$ PCB com uma ordem de grandeza inferior às da região sudeste, sendo comparáveis à indivíduos do Havaí, Ilhas Reunião (Oceano Índico) e Baía de Bengala (Índia) (KAJIWARA et al., 2006; BACHMAN et al., 2014; DIRTU et al., 2016), possivelmente devido à menor atividade industrial nesses locais, e ao maior distanciamento a outras áreas-fonte, no caso das ilhas oceânicas.

Considerando as concentrações de  $\Sigma$ DDT, os indivíduos das regiões sudeste e sul apresentaram concentrações mais elevadas que os da região nordeste (SANTOS-NETO et al., 2014), evidenciando a maior intensidade da atividade agrícola realizada naquelas regiões do Brasil (MONTIBELLER-FILHO; GARGIONI, 2014; SILVA, 2017; 2019). Em nível global, os indivíduos analisados nas regiões sudeste e sul apresentaram concentrações com uma ordem de grandeza mais elevadas àqueles avaliados no Havaí e na Ilha Reunião, no Índico (BACHMAN et al., 2014; DIRTU et al., 2016). Por outro lado, as concentrações de  $\Sigma$ DDT observadas no leste da África, nas Filipinas e na Índia, foram consideravelmente maiores do que as reportadas no presente estudo (KAJIWARA et al., 2006; MWEVURA et al., 2010), indicando realização de extensa agricultura, uso exacerbado no controle de vetores de doenças tropicais e proibição tardia nesses países.

Quanto ao Mirex, o presente estudo apresentou concentrações uma ordem de grandeza maior do que nos únicos dois trabalhos que também avaliaram suas concentrações,

um no Havaí (BACHMAN et al., 2014) e outro no nordeste do Brasil (SANTOS-NETO et a., 2014).

Em suma, os indivíduos de golfinho-rotador das regiões sudeste e sul do Brasil, apresentam níveis mais elevados de contaminação quando comparado a outras populações da espécie no mundo, especialmente para PCBs e Mirex. Já a contaminação por DDTs é maior em países asiáticos tropicais.

## CONCLUSÕES

- a) Os indivíduos da região sudeste apresentaram contribuição similar de PCBs e pesticidas em seu perfil de contaminação, enquanto os da região sul, tiveram o predomínio dos pesticidas;
- b) apenas a concentração de  $\Sigma$ PCB foi significativamente diferente entre os indivíduos de golfinho-rotador das regiões, sendo maior no sudeste;
- c) as concentrações de Mirex encontradas nos indivíduos de golfinho-rotador estão entre as maiores reportadas para golfinhos nas regiões sudeste e sul do Brasil;
- d) os indivíduos de golfinho-rotador das regiões sudeste e sul do Brasil apresentam elevados níveis de contaminação, quando comparado a outras populações da espécie no mundo, especialmente para PCBs e Mirex. Já a contaminação por DDTs foi maior em indivíduos da Ásia;
- e) a presença dos compostos organoclorados em teias tróficas oceânicas indica sua grande capacidade de transporte, assim como seu elevado potencial de biomagnificação;
- f) a diferença entre os perfis de contaminação permitiu a identificação de possíveis 3 grupos associados a diferentes áreas de forrageamento relacionadas aos processos oceanográficos de mesoescala. Assim, os organoclorados podem ser usados como ferramenta auxiliar para a identificação de populações ecológicas;
- g) apenas o Mirex apresentou diferenças significativas nas concentrações entre os sexos dos indivíduos, necessitando de mais estudos para avaliar esta situação.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo foi o primeiro a avaliar detalhadamente, em termos de número amostral, o perfil e os níveis de contaminação por compostos organoclorados em indivíduos de golfinho-rotador das regiões sudeste e sul do Brasil em animais *in vivo*. Contribuindo assim, para avançar no conhecimento sobre essa espécie pouco estudada do ponto de vista ecotoxicológico no Brasil e no mundo. Os resultados revelaram o longo alcance de compostos organoclorados para teias tróficas oceânicas, bem como seu potencial de biomagnificação. E através da função discriminante foi possível encontrar diferenças significativas entre os perfis de contaminação dos golfinhos-rotadores ao longo da área de estudo, sugerindo três diferentes áreas de forrageamento relacionadas aos processos oceanográficos de mesoescala.

Esses animais estão expostos a uma grande mistura de contaminantes que podem contribuir para efeitos sinérgicos, ampliando assim a pressão sobre seu organismo. Embora os compostos organoclorados estejam sendo regulados há algumas décadas no mundo, continuam sendo motivo de preocupação devido sua persistência ambiental, toxicidade e crescente preocupação sobre as consequências ambientais do aquecimento global em toda essa dinâmica. Dessa forma, é importante que se amplie estudos como este que auxiliem na tomada de decisões visando à conservação das espécies e do ecossistema marinho.

## RECOMENDAÇÕES

- a) Realização de mais estudos de contaminação em cetáceos ao longo da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil;
- b) comparação dos níveis e perfis de contaminação do golfinho-rotador com espécies oceânicas de diferentes hábitos alimentares;
- c) comparação dos níveis de contaminação dos grupos de golfinho-rotador com populações de outras espécies em cada uma das regiões;
- d) avaliação de diferenças geográficas entre as áreas de forrageamento através do perfil de contaminação de outras espécies que habitam a área de estudo;
- e) análise de outros grupos contaminantes;
- f) determinar a concentração e o perfil de bioacumulação de compostos organoclorados em peixes mictofídeos da área de estudo;
- g) avaliar a biomagnificação das teias tróficas ao longo da plataforma externa e talude continental das regiões sudeste e sul do Brasil;
- h) determinação da idade por epigenética (cronologia molecular) para que se obtenha outros parâmetros de vida de espécimes in vivo;
- i) ampliar o entendimento das influências oceanográficas sobre a distribuição e comportamento dos compostos organoclorados;
- j) compreender a influência do aquecimento global na dinâmica oceanográfica local, na distribuição das espécies e no comportamento dos POPs na área de estudo;
- k) uso de métodos mais eficientes para identificação de unidades demográficas, para que medidas de conservação possam ser tomadas, se necessário.

## REFERÊNCIAS

- ACHA, E.M.; MIANZAN, H.W.; GUERRERO, R.A.; FAVERO, M.; BAVA, J. Marine fronts at the continental shelves of austral South America physical and ecological processes. *J. Mar. Syst.* v. 44, p. 83 – 105. 2004.
- AISLABIE, J.M.; RICHARDS, N.K.; BOUL, H.L. Microbial degradation of DDT and its residues - a review. *New Zealand Journal of Agricultural Research.* v. 40, p. 269 - 282. 1997. <https://doi.org/10.1080/00288233.1997.9513247>.
- 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, n. 6, 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.; BORRELL, A. Abnormally high polychlorinated biphenyl levels in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) affected by the 1990–1992 Mediterranean epizootic. *Science of The Total Environment*, v. 154, p. 237 – 247. 1994. Doi:10.1016/0048-9697(94)90091-4.
- AGUILAR, A.; BORRELL, A.; PASTOR, T. Biological factors affecting variability of persistent pollutant levels in cetaceans. *Journal of Cetacean Research and Management*, v. 1, p. 83 - 116. 1999.
- AGUILAR, A.; BORRELL, A.; REIJNDERS, P. J. H. Geographical and temporal variation in levels of organochlorine contaminants in marine mammals. *Marine environmental research*, v. 53, n. 5, p. 425 - 452. 2002.
- ALAVA, J. J.; CHEUNG, W. W.; ROSS, P. S.; SUMAILA, U. R. Climate change–contaminant interactions in marine food webs: Toward a conceptual framework. *Global change biology*, v. 23, n. 10, p. 3984-4001. 2017.
- ALMEIDA, F. V., CENTENO, A. J., BISINOTI, M. C., JARDIM, W. F. Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. *Química Nova*, v. 30, n. 8, 1976-1985. 2007.
- ALONSO, M.B.; MARIGO, J.; BERTOZZI, C.P.; SANTOS, M.C.O.; TANIGUCHI, S.; MONTONE, R.C. Occurrence of chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Guiana dolphins (*Sotalia guianensis*) from Ubatuba and Baixada Santista, São Paulo, Brazil. *Latin American Journal of Aquatic Mammals*, v. 8, p. 123 - 130. 2010.
- AMAP (2014). Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), 2014. Trends in Stockholm convention persistent organic pollutants (POPs) in arctic air, human media and biota. AMAP Technical Report to the Stockholm Convention. AMAP Technical Report No. 7(2014). In: Wilson, S., Hung, H., Katsoyiannis, A., Kong, D., van Oostdam, J., Riget, F., Bignert, A. (Eds.), Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, 54pp.



- AMARAL, K. B.; ALVARES, D. J.; HEINZELMANN, L.; BORGES-MARTINS, M.; SICILIANO, S.; MORENO, I. B. Ecological niche modeling of *Stenella* dolphins (Cetartiodactyla: Delphinidae) in the southwestern Atlantic Ocean. *Jour. Exp. Mar. Biol. Ecol.* v. 472, p. 166-179. 2015.
- ASMUS, C. I. R. F.; ALONZO, H. G. A.; PALÁCIOS, M.; DA SILVA, A. P.; MARIA ISABEL DE FREITAS FILHOTE, M. I. F.; BUOSI, D.; CÂMARA, V. M. Assessment of human health risk from organochlorine pesticide residues in Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brazil. *Caderno de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 24, n. 4, p. 755 - 766, 2008.
- ATSDR (2000). Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 765p. 2000
- ATSDR (2019). Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for DDT, DDE, DDD (Draft for Public Comment). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 486p. 2019.
- ATSDR (2020). 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.
- AZEVEDO-SILVA, C. E.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. Toxicologia das bifenilas policloradas. *Oecologia Brasiliensis*, v. 11, n. 2, p. 179 - 187. 2007.
- BACHMAN, M. J.; KELLER, J. M.; WEST, K. L.; JENSEN, B. A. Persistent organic pollutant concentrations in blubber of 16 species of cetaceans stranded in the Pacific Islands from 1997 through 2011. *Science of the Total Environment*, v. 488, p. 115-123. 2014.
- BARRA, R.; COLOMBO, J.; EGUREN, G.; GAMBOA, N.; JARDIM, W.; MENDOZA, G. Persistent Organic Pollutants (POPs) in Eastern and Western South American Countries. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, v. 185, p. 1 - 33. 2006.
- BERUBÉ M.; PALSBJØLL P. Identification of sex in cetaceans by multiplexing with three Zfx and Zfy specific primers. *Molecular Ecology*, v 5, p.283-287, 1996.
- BILGMANN, K.; GRIFFITHS, O. J.; ALLEN, S. J.; MÖLLER, L. M. A biopsy pole system for bow-riding dolphins: sampling success, behavioral responses, and test for sampling bias. *Marine Mammal Science*, v. 23, n. 1, p. 218 – 225. 2007. Doi:10.1111/j.1748-7692.2006.00099.x.
- BISI, T. L.; DORNELES, P. R.; LAILSON-BRITO, J.; LEPOINT, G.; DE FREITAS AZEVEDO, A.; FLACH, L.; MALM, O.; DAS, K. Trophic relationships and habitat preferences of delphinids from the southeastern Brazilian coast determined by carbon and nitrogen stable isotope composition. *PLoS One*, v. 8, n. 12. 2013.
- BORREL, A.; AGUILAR, A. A review of organochlorine and metal pollutants in marine mammals from Central and South America. *Journal of Cetacean Research and Management, Special Issue 1*, p. 195 – 207. 1999.

- BORRELL, A.; GARCIA-SOLÀ, A.; AGUILAR, A.; GARCÍA, N. A.; CRESPO, E. A. Organochlorine Residues in South American Sea Lions, *Otaria flavescens* (Shaw, 1800): Bioaccumulation and Time Trends. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 84, n. 6, p. 731 – 737. 2010. Doi:10.1007/s00128-010-0025-x.
- BOSSART, G. D. Marine mammals as sentinel species for oceans and human health. *Veterinary Pathology*, v. 48, n. 3, p. 676 - 690. 2011. DOI: 10.1177/0300985810388525.
- BOST, C. A.; COTTÉ, C.; BAILLEUL, Y.; CHARRASSIN, J. B.; GUINET, C.; AINLEY, D. G.; WEIMERSKIRCH, H. The importance of oceanographic fronts to marine birds and mammals of the southern oceans. *Journal of Marine Systems*, v. 78, p. 363-376. 2009.
- BRANDINI, F. P.; TURA, P. M.; SANTOS, P. P. G. M. Ecosystem responses to biogeochemical fronts in the South Brazil Bight. *Progress in Oceanography*, v. 164, p. 52 - 62. 2018.
- BRAULIK, G.; REEVES, R. 2018. *Stenella longirostris* (errata version published in 2019). The IUCN Red List of Threatened Species 2018: e.T20733A156927622. <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2018-2.RLTS.T20733A156927622.en>
- BRESSEM, M.-F. V.; WAEREBEEK, K. V. Epidemiology of poxvirus in small cetaceans from the eastern south pacific. *Marine Mammal Science*, v. 12, n. 3, p. 371 – 382. 1996. Doi:10.1111/j.1748-7692.1996.tb00590.x.
- CAMPOS, E. D. J., VELHOTE, D., SILVEIRA, I. C. A. Shelf break upwelling driven by Brazil Current cyclonic meanders. *Geophysical Research Letters*, v. 27, n. 6, p. 751-754. 2000.
- CAMPOS, P. C; MÖLLER JR., O. O.; PIOLA, A. R.; PALMA, E. D. Seasonal variability and coastal upwelling near Cape Santa Marta (Brazil). *Journal of Geophysical Research: Oceans* 118: p. 1420–1433. 2013.
- CARBONEL, C. Modelling of upwelling in the coastal area of Cabo Frio (Rio de Janeiro - Brazil). *Revista Brasileira de Oceanografia*, v. 46, n.1, p. 1 – 17. 1998.
- CARSON, R. (1962). *Silent spring*. Houghton Mifflin Harcourt.
- CASTELAO, R. M.; BARTH, J. A. Upwelling around Cabo Frio, Brazil: The importance of Wind stress curl. *Geophysical Research Letters*, v. 33, L03602, 2006.
- CASTRO FILHO, B. M.; LORENZZETTI, J. A.; SILVEIRA, I. C. A.; MIRANDA, L. B. Estrutura termohalina e circulação na região entre Cabo de São Tomé (RJ) e o Chuí (RS). In: ROSSI-WONGTSCHOWSKI, C. L. D. B.; MADUREIRA, L. S. P. (Org.) *O ambiente oceanográfico da plataforma continental e do talude na região Sudeste-Sul do Brasil*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, p. 11 – 120. 2006.

CERDA, C., CASTRO, B.M. Hydrographic climatology of South Brazil Bight shelf waters between São Sebastião (24°S) and Cabo São Tomé (22°S). *Continental Shelf Research*, v. 89, p. 5 – 14. 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2013.11.003>.

CETESB (2017). Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Ficha de Informação Toxicológica: Mirex, 2017.

CETESB (2018). Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Ficha de Informação Toxicológica: DDT e seus derivados (DDD e DDE), 2018.

CETESB (2020). Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Convenção de Estocolmo – A Convenção. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/centroregional/a-convencao/>>. Acesso em: 07 de dezembro de 2020.

CHEN, S. W. Vortex Flow between Air Sea Interface, 2021.

CHOUVELON, T., CRESSON, P., BOUCHOUCHA, M., BRACH-PAPA, C., BUSTAMANTE, P., CROCHET, S., MARCOS-MIRALLES, F., THOMAS, B., KNOERY, J. Oligotrophy as a major driver of mercury bioaccumulation in medium-to high-trophic level consumers: A marine ecosystem-comparative study. *Environmental Pollution*, v. 233, p. 844 – 854. 2018. Doi: 10.1016/j.envpol.2017.11.015.

CNI, 2019. Confederação Nacional da Indústria. A indústria no estado: Rio de Janeiro. Disponível em: <https://perfildaindustria.portaldaindustria.com.br/estado/tudo/rj>. Acessado em 29/07/2021.

COLOMBO, J. C.; KHALIL, M. F.; ARNAC, M.; HORTH, A. C.; CATOGGIO, J. A. Distribution of chlorinated pesticides and individual polychlorinated biphenyls in biotic and abiotic compartments of the Rio de la Plata, Argentina. *Environmental Science & Technology*, v. 24, n. 4, p. 498 – 505. 1990. Doi:10.1021/es00074a006.

COMBES, V.; R. P. MATANO. Trends in the Brazil/Malvinas Confluence region, *Geophysical Research Letters*, v. 41, 2014. doi:10.1002/2014GL062523.

CUNHA, H. A.; SOLÉ-CAVA, A. M. Molecular sexing of tucuxi dolphins (*Sotalia guianensis* and *Sotalia fluviatilis*) using samples from biopsy darting and decomposed carcasses. *Genetics and Molecular Biology*, v. 30, n. 4, p. 1186-1188. 2007.

DACHS, J., LOHMANN, R., OCKENDEN, W. A., MÉJANELLE, L., EISENREICH, S. J., JONES, K. C. Oceanic biogeochemical controls on global dynamics of persistent organic pollutants. *Environmental science & technology*, v. 36, n. 20, p. 4229 - 4237. 2002. DOI: 10.1021/es025724k.

DACHS, J.; MÉJANELLE, L. Organic Pollutants in Coastal Waters, Sediments, and Biota: A Relevant Driver for Ecosystems During the Anthropocene? *Estuaries and Coasts*, v. 33, p. 1 - 14. 2010. DOI 10.1007/s12237-009-9255-8.

D'AMATO, C., TORRES, J. P., MALM, O. DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental-uma revisão. *Química Nova*, v. 25, n. 6, p. 995-1002. 2002.

- DESFORGES, J. P. W.; SONNE, C.; LEVIN, M.; SIEBERT, U.; DE GUISE, S.; DIETZ, R. Immunotoxic effects of environmental pollutants in marine mammals. *Environment International*, v. 86, p. 126-139. 2016.
- DESFORGES, J. P.; HALL, A.; MCCONNELL, B.; ROSING-ASVID, A.; BARBER, J. L.; BROWNLOW, A.; DE GUISE, S.; EULAERS, I.; JEPSON, P.D.; LETCHER, R.J.; LEVIN, M.; ROSS, P.S.; SAMARRA, F.; VIKINGSON, G.; SONNE, C.; DIETZ, R. Predicting global killer whale population collapse from PCB pollution. *Science*, v. 361, n. 6409, p. 1373-1376. 2018.
- DIRTU, A. C., MALARVANNAN, G., DAS, K., DULAU-DROUOT, V., KISZKA, J. J., LEPOINT, G., MONGIN, P.; COVACI, A. Contrasted accumulation patterns of persistent organic pollutants and mercury in sympatric tropical dolphins from the south-western Indian Ocean. *Environmental Research*, v. 146, p. 263 - 273. 2016.
- DI TULLIO, J. C.; GANDRA, T. B. R.; ZERBINI, A. N.; SECCHI, E. R. Diversity and Distribution Patterns of Cetaceans in the Subtropical Southwestern Atlantic Outer Continental Shelf and Slope. *PLoS ONE*, v. 11, n. 5, 2016. e0155841. doi:10.1371/journal.pone.0155841
- DOLAR, M. L. L, WALKER, W. A., KOOYMAN, G. L., PERRIN, W. F. Comparative feeding ecology of spinner dolphins (*Stenella longirostris*) and fraser's dolphins (*Lagenodelphis hosei*) in the Sulu sea. *Marine Mammal Science*, v. 19, n. 1, p. 1-19. 2003.
- DORNELES, P. R.; LAILSON-BRITO, J.; DOS SANTOS, R. A.; DA COSTA, P. A. S.; MALM, O.; AZEVEDO, A. F.; TORRES, J. P. M. Cephalopods and cetaceans as indicators of offshore bioavailability of cadmium off Central South Brazil Bight. *Environmental Pollution*, v. 148, n. 1, p. 352 - 359. 2007.
- DORNELES, P. R.; LAILSON-BRITO, J., DIRTU, A. C., WEIJS, L., AZEVEDO, A. F., TORRES, J. P.M., MALM, O., NEELS, H., BLUST, R., DAS, K; COVACI, A. Anthropogenic and naturally-produced organobrominated compounds in marine mammals from Brazil. *Environment International*, v. 36, p. 60-67. 2010.
- DURANTE, C. A.; SANTOS-NETO, E. B.; AZEVEDO, A.; CRESPO, E. A.; LAILSON-BRITO, J. POPs in the South Latin America: Bioaccumulation of DDT, PCB, HCB, HCH and Mirex in blubber of common dolphin (*Delphinus delphis*) and Fraser's dolphin (*Lagenodelphis hosei*) from Argentina. *Science of The Total Environment*, v. 572, p. 352–360. 2016. Doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.176
- ENSLEY, S. M. Organochlorines. *Veterinary Toxicology*, p. 509 – 513. 2018. doi:10.1016/b978-0-12-811410-0.00038-6
- EVA, H. D.; BELWARD. A. S.; DE MIRANDA, E. E.; DI BELLA, C. M.; GOND, V.; HUBER, O.; JONES, S.; SGRENZAROLI, M.; FRITZ, S. A land cover map of South America. *Global Change Biology.*, v. 10, p. 731 – 744. 2004.
- FAIR, P.A.; BECKER, P.R. Review of stress in marine mammals. *Journal of Aquatic Ecosystem Stress and Recovery*, v. 7, p. 335–354. 2000. Doi:10.1023/A:1009968113079.

- FARIA, D. M. Estruturação genética de golfinhos-rotadores (*Stenella longirostris* Gray, 1828) no litoral brasileiro. 2013. 68p. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade Tropical). Centro Universitário Norte do Espírito Santo., Universidade Federal do Espírito Santo. São Mateus, 2013.
- FAROON, O.; RUIZ, P. Polychlorinated biphenyls. *Toxicology and Industrial Health*, v. 32, n. 11, p. 1825 – 1847. 2016. Doi:10.1177/0748233715587849
- FENG, Q. Y., WAN, Y., LIU, X. Q., LIU, Y. Environmental behavior of persistent organic pollutants in aquatic food web. *Acta Ecologica Sinica*, v. 37, n. 9, p. 2845 – 2857. 2017. Doi: 10.5846/stxb201602040256.
- FILLMANN, G.; HERMANN, L.; FILEMAN, T. W.; READMAN, J. W. 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. Doi:10.1016/j.envpol.2006.02.034.
- FLORES, A. V.; RIBEIRO, J. N.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, E. L. R. Organoclorados: Um problema de saúde pública. *Ambiente e sociedade*, v. VII, n. 2, p. 111-124. 2004.
- FORCADA, J. 2009. Distribution. In PERRIN, W. F.; WÜRSIG, B.; THEWISSEN, J. G. M. (Eds.) *Encyclopedia of Marine Mammals*. 2nd edition. San Diego, Academic Press, 316-321 pp.
- FOSSI, M. C.; MARSILI, L. The use of non-destructive biomarkers in the study of marine mammals. *Biomarkers*, v. 2, p. 205-216. 1997.
- GASALLA, M. A.; VELASCO, G.; ROSSI- WONGTSCHOWSKI, C. L. D. B.; HAIMOVICI, M.; MADUREIRA, L. S. P. 2007. Modelo de equilíbrio de biomassas do ecossistema marinho da Região Sudeste-Sul do Brasil entre 100-1000 m de profundidade. In: Série documentos Revizee: Score Sul. São Paulo: Instituto Oceanográfico - USP, 2007.
- GAUTHIER, J. M.; METCALFE, C. D.; SEARS, R. Validation of the blubber biopsy technique for monitoring of organochlorine contaminants in balaenopterid whales. *Marine Environmental Research*, v. 43, n. 3, p. 157-179. 1997.
- GESAMP, 2009. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection (GESAMP). Pollution in the open oceans: a review of assessments and related studies. Journal Series GESAMP Reports and Studies, UNEP, UNESCO-IOC, #79, 64p. 2009.
- GIMÉNEZ, J.; RAMÍREZ, F.; ALMUNIA, J.; FORERO, M. G.; STEPHANIS, R. From the pool to the sea: applicable isotope turnover rates and diet to skin discrimination factors for bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*). *J Exp Mar Biol Ecol*, v. 475, p. 54 – 61. 2016.
- GIRONES L.; OLIVA, A. L.; MARCOVECCHIO, J. L.; ARIAS, A. H. Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Residual Organochlorine Pesticides (OCPs) in South American Marine Environments. *Current Environmental Health Reports*. 2020.

GIOIA, R., ECKHARDT, S., BREIVIK, K., JAWARD, F.M., PRIETO, A., NIZZETTO, L., JONES, K.C. Evidence for major emissions of PCBs in the West African Region. *Environmental Science & Technology*, v. 45, p. 1349 – 1355. 2011. <http://dx.doi.org/10.1021/es1025239>.

GRAY, J. S. Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Marine Pollution Bulletin*, v. 45, p. 46 - 52. 2002.

GREEN, A.; LARSON, S. A Review of Organochlorine Contaminants in Nearshore Marine Mammal Predators. *J Environ Anal Toxicol*, v. 6, n. 370. 2016. Doi:10.4172/2161-0525.1000370

GROSE, P. L.; BASTA, D. J.; LAPOINT, T. F. A Framework for Analyzing the Origins of Contaminants in Marine Mammals. IN: WORKSHOP ON MARINE MAMMALS AND PERSISTENT OCEAN CONTAMINANTS, 1998, Colorado. *Marine Mammals and Persistent Ocean Contaminants: Proceedings of the Marine Mammal Commission Workshop*. Maryland: Marine Mammal Commission, 1999. p. 117 – 121.

GUIMARÃES, R. M.; ASMUS, C. I. R. F.; MEYER, A. DDT reintroduction for malaria control: the cost-benefit debate for public health. *Caderno de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 23, n. 12, p. 2835 - 2844. 2007.

HALL, A. J.; MCCONNELL, B. J.; ROWLES, T. K.; AGUILAR, A.; BORRELL, A.; SCHWACKE, L.; REIJNDERS, J.H.; WELLS, R. S. Individual-based model framework to assess population consequences of polychlorinated biphenyl exposure in bottlenose dolphins. *Environmental Health Perspectives*, v. 114, Suppl. 1, p. 60 - 64. 2006.

HANSEN, L. J.; SCHWACKE, L. H.; MITCHUM, G. B.; HOHN, A. A.; WELLS, R. S.; ZOLMAN, E. S.; FAIR, P. A. Geographic variation in polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide concentrations in the blubber of bottlenose dolphins from the US Atlantic coast. *Science of The Total Environment*, v. 319, p. 147–172. 2004. Doi:10.1016/s0048-9697(03)00371-1

HARWOOD, J. Was the Green Revolution intended to maximise food production? *International Journal of Agricultural Sustainability*, 2019. DOI: 10.1080/14735903.2019.1637236

HAZEN, E. L.; ABRAHMS, B.; BRODIE, S.; CARROLL, G.; JACOX, M. G.; SAVOCA, M. S.; SCALES, K. L.; SYDEMAN, W. J.; BOGRAD, S. J. (2019). Marine top predators as climate and ecosystem sentinels. *Frontiers in Ecology and the Environment*, v. 17, n. 10, p. 565–574. 2019. Doi:10.1002/fee.2125

IARC, 2016. Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Biphenyls. Lyon (FR): International Agency for Research on Cancer; 2016. (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, No. 107.) Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK361696/>

IBGE. *Sinopse do Censo Demográfico de 2010*. Rio de Janeiro, 2011.

IBGE. Produto Interno dos Municípios 2017. *Contas Nacionais*, n. 69. 2019.

INEA, 2011. PLANO DE MANEJO (FASE 2) PARQUE ESTADUAL DA ILHA GRANDE – PEIG. Junho, 2011.

International Agency for Research on Cancer (IARC). DDT, LINDANE, AND 2,4-D. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 113. 2017.

Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio). *Plano de ação nacional para a conservação dos mamíferos aquáticos: pequenos cetáceos*. Brasília, 2011. 132p.

IPEA. *A agropecuária na região sudeste: limitações e desafios futuros*. Rio de Janeiro, 2014.

IWATA, H.; TANABE, S.; SAKAI, N.; TATSUKAWA, R. Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environmental Science & Technology*, v. 27, n. 6, p. 1080 - 1098.1993.

JAMIESON, A., MALKOCS, T., PIERTNEY, S.; FUJII, T.; ZHANG, Z. Bioaccumulation of persistent organic pollutants in the deepest ocean fauna. *Nature Ecology Evolution*, v. 1, n. 51. 2017. <https://doi.org/10.1038/s41559-016-0051>

JAYARAJ, R.; MEGHA, P.; SREEDEV, P. Review Article. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdisciplinary Toxicology*, v. 9, n. 3-4, p. 90–100. 2016. Doi:10.1515/intox-2016-0012

JEFFERSON, T. A.; WEBBER, M. A.; PITMAN, R. L. *Marine Mammals of the World: A Comprehensive Guide to Their Identification*, 2nd edition. Elsevier Inc, Amsterdam, The Netherlands, 2015.

JEPSON, P. D., DEAVILLE, R., BARBER, J. L., AGUILAR, À., BORRELL, A., MURPHY, S., BARRY, J., BROWNLOW, A., BARNET, J., BERROW., S., CUNNINGHAM, A. A., DAVISON, N.J., TEN DOESCHATE, M., ESTEBAN, R., FERREIRA, M., FOOTE, A.D., GENOV, T., GIMÉNEZ, J., LOVERIDGE, J., LLAVONA, Á., MARTIN, V., MAXWELL., D.L., PAPACHLIMITZOU, A., PENROSE, R., PERKINS, M.W., SMITH, B., DE STEPHANIS, R., TREGENZA, N., VERBORGH, P., FERNANDEZ, A.; LAW, R.J. PCB pollution continues to impact populations of orcas and other dolphins in European waters. *Scientific reports*, v. 6, 18573. 2016.

JONES, K. C.; DE VOOGT, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental pollution*, v. 100, p. 209 - 221. 1999.

JUKES, T. H. DDT: The Chemical of Social Change, *Clinical Toxicology*, v. 2, n. 4, p. 359-370, 1969. DOI: 10.3109/15563656908990944

KAISER, K. L. Pesticide report: the rise and fall of Mirex. *Environmental Science & Technology*, v. 12, n. 5, p. 520 - 528. 1978.

KAJIWARA, N.; KAMIKAWA, S.; RAMU, K.; UENO, D.; YAMADA, T. K.; SUBRAMANIAN, A.; LAM, P. K. S.; JEFFERSON, T. A.; PRUDENTE, M.; CHUNG K.; TANABE, S. Geographical distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and

organochlorines in small cetaceans from Asian waters. *Chemosphere*, v. 64, n. 2, p. 287 – 295. 2006. Doi:10.1016/j.chemosphere.2005.12.013.

KAJIWARA, N.; MATSUOKA, S.; IWATA, H.; TANABE, S.; ROSAS, F. C. W.; FILLMAN, G.; READMAN, J. W. Contamination by Persistent Organochlorine in Cetaceans Incidentally Caught Along Brazilian Coastal Waters. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 46, p. 124-134, 2004.

KANNAN, K.; BLANKENSHIP, A. L.; JONES, P. D.; GIESY, J. P. Toxicity reference values for the toxic effects of polychlorinated biphenyls to aquatic mammals. *Human and Ecological Risk Assessment*, v. 6, n. 1, p. 181 - 201. 2000.

KARUPPIAH, S.; SUBRAMANIAN, A.; OBBARD, J. P. Organochlorine residues in odontocete species from the southeast coast of India. *Chemosphere*, v. 60, n. 7, p. 891–897. 2005. Doi:10.1016/j.chemosphere.2005.01.013.

KATSURAGAWA, M.; MUELBERT, J. H.; DIAS, J. F. O ictioplâncton na região entre o Cabo de São Tomé (RJ) e o Chuí (RS). In: ROSSI-WONGTSCHOWSKI, C. L. D. B.; MADUREIRA, L. S. P. (Org.) O ambiente oceanográfico da plataforma continental e do talude na região Sudeste-Sul do Brasil. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, p. 11 – 120. 2006.

KELLY, B. C.; IKONOMOU, M. G.; BLAIR, J. D.; MORIN, A. E.; GOBAS, F. A. P. C. Food Web–Specific Biomagnification of Persistent Organic Pollutants, *Science*, v. 317, n. 236. 2007. DOI: 10.1126/science.1138275.

KJERFVE, B., RIBEIRO, C.H.A., DIAS, G.T.H., FILLIPO, A.M., QUARESMA, V.S. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Continental Shelf Research* v. 17. 1997.

KRATOFIL, M. A.; YLITALO, G. M.; MAHAFFY, S. D.; WEST, K. L.; BAIRD, R. W. Life history and social structure as drivers of persistent organic pollutant levels and stable isotopes in Hawaiian false killer whales (*Pseudorca crassidens*). *Science of The Total Environment*, v. 733, n. 138880, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138880.

LAGO, C. F. Organoclorados na população do cetáceo *Tursiops truncatus* (Montagu, 1821) do extremo sul do Brasil. Monografia (Oceanografia), Universidade Federal de Rio Grande, FURG, Rio Grande, RS. 2006.

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

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



LAMPARELLI, M. C.; COSTA, M.P.; PRÓSPERI, V.A.; BEVILACQUA, J.E.; ARAÚJO, R.P.A.; EYSINK, G.G.J.; POMPÉIA, S. (2001) Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. Brasil. Secretaria do Meio Ambiente, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Technical Report: 183 pp. [Available from CETESB, São Paulo, SP, Brazil].

LANGENBACH, T. Persistence and Bioaccumulation of Persistent Organic Pollutants (POPs). IN: PATIL, Y.; RAO, P. (Orgs.) *Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches*. Intech Open, Chapter 13, p. 307 - 331. 2013. Doi:10.5772/56418.

LAVANDIER, R.; ARÊAS, J.; QUINETE, N.; DE MOURA, J. F.; TANIGUCHI, S.; MONTONE, R. C.; SICILIANO, S.; HAUSER-DAVIS, R. A.; MOREIRA, I. PCB and PBDE contamination in *Tursiops truncatus* and *Stenella frontalis*, two data-deficient threatened dolphin species from the Brazilian coast. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 167, p. 485–493. 2019. Doi:10.1016/j.ecoenv.2018.10.045.

LEONEL, J.; SERICANO, J. L.; FILLMANN, G.; SECCHI, E.; MONTONE, R. C. Long-term trends of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in franciscana dolphin (*Pontoporia blainvillei*) from Southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 60, n. 3, p. 412 – 418. 2010. Doi:10.1016/j.marpolbul.2009.10.011.

LEONEL, J.; TANIGUCHI, S.; SASAKI, D. K.; CASCAES, M. J.; DIAS, P. S.; BOTTA, S.; SANTOS, M. C.O.; MONTONE, R. C. Contamination by chlorinated pesticides, PCBs and PBDEs in Atlantic spotted dolphin (*Stenella frontalis*) in western South Atlantic. *Chemosphere*, v. 86, n. 7, p. 741 – 746. 2012. Doi:10.1016/j.chemosphere.2011.10.049.

LODI, L.; BOROBIA, M. Baleias, botos e golfinhos do Brasil: guia de identificação, 1ª edição, Rio de Janeiro: Technical Books, 2013.

LOHMANN, R.; JURADO, E.; DACHS, J.; JONES, K.C. Quantifying the importance of the atmospheric sink of polychlorinated dibenzo dioxins and furans relative to other global loss processes. *Journal of Geophysical Research*, v. 111: D21303. 2006. Doi:10.1029/2005JD006983.

LOHMANN, R.; BREIVIK, K.; DACHS, J.; MUIR, D. Global fate of POPs: Current and future research directions. *Environmental Pollution*, v. 150, n. 1, p. 150 – 165. 2007.

LOHMANN, R.; BELKIN, I. M. Organic pollutants and ocean fronts across the Atlantic Ocean: A review. *Progress in Oceanography*, v. 128, p. 172-184. 2014.

LUEK, J. L.; DICKHUT, R. M.; COCHRAN, M. A.; FALCONER, R. L.; KYLIN, H. Persistent organic pollutants in the Atlantic and southern oceans and oceanic atmosphere. *Science of The Total Environment*, v. 583, p. 64 – 71. 2017. Doi:10.1016/j.scitotenv.2016.12.189.

LYONS, K.; KACEV, D.; PRETI, A.; GILLET, D.; DEWAR, H. Organic contaminants as an ecological tool to explore niche partitioning: a case study using three pelagic shark species. *Scientific Reports*, v.9, n.1. 2019. Doi:10.1038/s41598-019-48521-6.

MACKAY, D.; FRASER, A. Bioaccumulation of Persistent Organic Chemicals: Mechanisms and Models. *Environmental Pollution*, v. 110, p. 375 - 391. 2000.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00162-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00162-7)

MACKAY, D.; YING, W.; MA, K.; LEE, S. C. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemical (2ª edição). Taylor & Francis Group, Florida, USA. 2006.

MAHIQUES, M.M., DE MELLO E SOUSA, S.H., FURTADO, V.V., TESSLER, M.G., DE LIMA TOLEDO, F.A., BURONE, L., FIGUEIRA, R.C.L., KLEIN, D.A., MARTINS, C.C., ALVES, D.P.V. The Southern Brazilian shelf: general characteristics, quaternary evolution and sediment distribution. *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 58, p. 25 – 34. 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1679-87592010000600004>.

MAHIQUES, M., TESSLER, M.G., CIOTTI, A.M., SILVEIRA, I.C.A. Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil. *Continental Shelf Research*, v. 24, p. 1685 – 1697. 2004.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2004.05.013>.

MARIGO, J.; GIFFONI, B. B. Sightings and bycatch of small pelagic cetaceans, new information registered by volunteer fishermen off São Paulo, Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 58, n. 1, p. 72 - 75. 2010. DOI:10.1590/S1679-87592010000100007.

MCHUGH, B.; LAW, R. J.; ALLCHIN, C. R.; ROGAN, E.; MURPHY, S.; FOLEY, M. B.; GLYNN, D.; MCGOVERN, E. Bioaccumulation and enantiomeric profiling of organochlorine pesticides and persistent organic pollutants in the killer whale (*Orcinus orca*) from British and Irish waters. *Marine Pollution Bulletin*, v. 54, n. 11, p. 1724 – 1731. 2007.  
Doi:10.1016/j.marpolbul.2007.07.004.

MENDEZ-FERNANDEZ, P.; POLESI, P. G.; TANIGUCHI, S.; SANTOS, M. C. O.; MONTONE, R. C. Validating the use of biopsy sampling in contamination assessment studies of small cetaceans. *Marine Pollution Bulletin*, v. 107, n. 1, p. 364 – 369. 2016.  
Doi:10.1016/j.marpolbul.2016.04.021.

METCALF, R. L. A century of DDT. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 21, n. 4. 1973.

MINER, K. R., BLAIS, J., BOGDAL, C., VILLA, S., SCHWIKOWSKI, M., PAVLOVA, P., STEINLIN, C., GERBI, C., KREUTZ, K. J. Legacy organochlorine pollutants in glacial watersheds: a review. *Environmental Science: Processes & Impacts*, v. 19, n. 12, p. 1474–1483. 2017. Doi:10.1039/c7em00393e

MINH, T. B.; WATANABE, M.; TANABE, S.; MIYAZAKI, N.; JEFFERSON, T.; PRUDENTE, M. S.; SUBRAMANIAN, A.; KARUPPIAH, S. Widespread contamination by tris(4-chlorophenyl)methane and tris(4-chlorophenyl)methanol in cetaceans from the North Pacific and Asian coastal waters. *Environmental Pollution*, v. 110, n. 3, p. 459 – 468. 2000.  
Doi:10.1016/s0269-7491(99)00316-4.

Ministério do Meio Ambiente (MMA). Plano Nacional de Implementação Brasil: Convenção de Estocolmo. Brasília: 192 p. 2015.

Ministério do Meio Ambiente (MMA). *Avaliação do risco de extinção da fauna brasileira: Lista de espécies quase ameaçadas e com dados insuficientes*. 2014. Acessado em: <12/12/2018>. Disponível em: <http://www.icmbio.gov.br/portal/faunabrasileira/lista-de-especies-dados-insuficientes>.

MNIF, W., HASSINE, A. I. H., BOUAZIZ, A., BARTEGI, A., THOMAS, O., ROIG, B. Effect of Endocrine Disruptor Pesticides: A Review. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, n. 8, p. 2265-2303. 2011. Doi:10.3390/ijerph8062265

MÖLLER JR, O. O., PIOLA, A. R., FREITAS, A. C., CAMPOS, E. J. The effects of river discharge and seasonal winds on the shelf off southeastern South America. *Continental Shelf Research*, v. 28, n. 13, p. 1607 - 1624. 2008.

MONGILLO, T. M.; HOLMES, E. E.; NOREN, D. P.; VANBLARICOM, G. R.; PUNT, A. E.; O'NEILL, S. M.; YLITALO, G. M.; HANSON, M. B.; ROSS, P. S. Predicted polybrominated diphenyl ether (PBDE) and polychlorinated biphenyl (PCB) accumulation in southern resident killer whales. *Marine ecology progress series*, v. 453, p. 263–277, 2012.

MONTIBELLER-FILHO, G.; GARGIONI, S. L. Desenvolvimento da Região Sul do Brasil. In: MONTORO, G. C. F. et al. (Org.). Um olhar territorial para o desenvolvimento: Sul. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2014. p. 310 - 325.

MOORE, S. E. Marine mammals as ecosystem sentinels. *J. Mammal.*, v. 89, n. 3, p. 534-540, 2008.

MORENO, I. B.; ZERBINI, A. N.; DANILEWICZ, D.; SANTOS, M. C. O.; SIMÕES-LOPES, P. C.; LAILSON-BRITO JR, J. AZEVEDO, A. F. Distribution and habitat characteristics of dolphins of genus *Stenella* (Cetacea: Delphinidae) in the southwest Atlantic Ocean. *Mar Ecol Prog Ser*. v. 300, p. 229-240, 2005.

MURPHY, S.; LAW, R. J.; DEAVILLE, R.; BARNETT, J.; PERKINS, M. W.; BROWNLOW, A.; PENROSE, R.; DAVISON, N. J.; BARBER, J. L., JEPSON, P. D. Organochlorine Contaminants and Reproductive Implication in Cetaceans. IN: FOSSI, M. C; PANTI, C (Eds). *Marine Mammal Ecotoxicology: Impacts of Multiple Stressors on Population Health*, 1<sup>st</sup> edition. Academic Press, 2018. Chapter 1, p. 3–38 . Doi: 10.1016/b978-0-12-812144-3.00001-2

MWEVRA, H.; AMIR, O. A.; KISHIMBA, M., BERGGREN, P., KYLIN, H. Organohalogen compounds in blubber of Indo-Pacific bottlenose dolphin (*Tursiops aduncus*) and spinner dolphin (*Stenella longirostris*) from Zanzibar, Tanzania. *Environmental Pollution*, v.158, p. 2200-2207, 2010.

NCBI, 2020. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 16945, Mirex. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Mirex>> Accessed Dec. 2, 2020.

NURO, A. Introductory Chapter: Organochlorine, Organochlorine. *IntechOpen*. 2018. DOI: 10.5772/intechopen.81271.

ODEBRECHT, C.; CASTELLO, J. P. The convergence ecosystem in the Southwest Atlantic. In: SEELIGER, U; KJERFVE, B. (orgs). *Coastal Marine Ecosystem of Latin America*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Ecological Studies, v. 144, p. 147 – 165. 2001.

OLIVEIRA-FERREIRA, N. *Bioacumulação de poluentes orgânicos persistentes em golfinhos-de-dentes-rugosos, Steno bredanensis, das regiões sudeste e sul do Brasil*. 2020. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Evolução) – Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

O'SHEA, T. J.; REEVES, R. R.; LONG, A. K (Eds). WORKSHOP ON MARINE MAMMALS AND PERSISTENT OCEAN CONTAMINANTS, 1998, Colorado. Marine Mammals and Persistent Ocean Contaminants: Proceedings of the Marine Mammal Commission Workshop. Maryland: Marine Mammal Commission, 1999. p. 117 – 121.

PALMA, E.D.; MATANO, R.P., 2009. Disentangling the upwelling mechanisms of the South Brazil Bight. *Continental Shelf Research*, v. 29, p. 1525 – 1534. <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2009.04.002>.

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

PERRIN, W. F. Spinner dolphin (*Stenella longirostris*). IN: PERRIN, W.F., WÜRSIG, B, THEWISSEN. *Encyclopedia of Marine Mammals*. Second Edition. Academic Press, 2009. p. 1100 – 1103.

PETERSON, S. E. H. *Influence of foraging ecology and body condition on Contaminant bioaccumulation in a top marine predator*. Dissertation. 185p. (Doctor of philosophy in Ecology and evolutionary biology). University of California, Santa Cruz. 2015.

PINZONE, M.; BUDZINSKI, H.; TASCIOTTI, A.; ODY, D.; LEPOINT, G.; SCHNITZLER, J., SCHOLL; G.; THOMÉ, J.P.; TAPIE, N.; EPPE, G.; DAS, K. (2015). POPs in free-ranging pilot whales, sperm whales and fin whales from the Mediterranean Sea: Influence of biological and ecological factors. *Environmental Research*, v. 142, p. 185–196. 2015. Doi: 10.1016/j.envres.2015.06.021.

PIOLA, A. R., CAMPOS, E. J., MÖLLER JR, O. O., CHARO, M., MARTINEZ, C. Subtropical shelf front off eastern South America. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 105, n. C3, p. 6565 - 6578. 2000

PIOLA, A. R., MÖLLER JR, O. O., GUERRERO, R. A., CAMPOS, E. J. Variability of the subtropical shelf front off eastern South America: winter 2003 and summer 2004. *Continental Shelf Research*, v. 28, n. 13, p. 1639 - 1648. 2008.

PMC-BS (2016) Relatório Anual – Ciclo 1 e 2 – Projeto de Monitoramento de Cetáceos na Bacia de Santos. Petrobrás, 306p.

PMC-BS (2018) Relatório Anual – Ciclos 1 a 6 – Projeto de Monitoramento de Cetáceos na Bacia de Santos. Petrobrás, 452p.

PMC-BS (2019) Relatório Anual – Ciclos 1 a 8 – Projeto de Monitoramento de Cetáceos na Bacia de Santos. Petrobrás, 448p.

PNUMA, 2010. Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA). Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Os Nove Novos POPs: Uma introdução às nove substâncias químicas adicionadas à Convenção de Estocolmo na quarta reunião da Conferência das Partes. Genebra, Suíça, 2010.

PONNAMPALAM, L. S.; COLLINS, T. J. Q.; MINTON, G.; SCHULZ, I.; GRAY, H.; ORMOND, R. F. G.; BALDWIN, R. M. Stomach contents of small cetaceans stranded along the Sea of Oman and Arabian Sea coasts of the Sultanate of Oman. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, v. 92, n. 8, p. 1699 – 1710. 2012. Doi:10.1017/s0025315411002104

POPEK, E. (2018). Environmental Chemical Pollutants. IN: POPEK, E. *Sampling and Analysis of Environmental Chemical Pollutants: A Complete Guide*, Second Edition. Elsevier. Chapter 2, p. 13–69. Doi:10.1016/b978-0-12-803202-2.00002-1.

PRUDENTE, M.; TANABE, S.; WATANBE, M.; SUBRAMNIAN, A.; MIYAZKI, N.; SUAREZ, P.; TATSUKAWA, R. Organochlorine contamination in some odontoceti species from the North Pacific and Indian Ocean. *Marine Environmental Research*, v. 44, n. 4, p. 415 – 427. 1997. Doi:10.1016/s0141-1136(97)00016-0.

RAMÍREZ-ELÍAS, M.A., CÓRDOVA-QUIROZ, A.V., CERÓN-BRETÓN, J.G., CERÓN-BRETÓN, R.M., RENDÓN-VON OSTEN, J. AND CORTÉS-SIMÓN, J.H. Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane (DDT) and Endosulfan in Sediments of Sabancuy Lagoon, Campeche, Mexico. *Open Journal of Ecology*, v. 6, p. 22 - 31. 2016. <http://dx.doi.org/10.4236/oje.2016.61003>

REDDY, M. L.; REIF, J. S.; BACHAND, A.; RIDGWAY, S. H. Opportunities for using Navy marine mammals to explore associations between organochlorine contaminants and unfavorable effects on reproduction. *Science of the Total Environment*, v. 274, n. 1-3, p. 171 - 182. 2001.

REN, J.; WANG, X.; WANG, C.; GONG, P.; WANG, X.; YAO, T. Biomagnification of persistent organic pollutants along a high-altitude aquatic food chain in the Tibetan Plateau: Processes and mechanisms. *Environmental Pollution*, v. 220, p. 636 – 643. 2017. Doi: 10.1016/j.envpol.2016.10.019.

RITTER, L.; SOLOMON, K. R.; FORGET, J.; STEMEROFF, M.; O'LEARY, C. Persistent Organic Pollutant. An assessment on: DDT – aldrin – dieldrin – endrin – chlordane – heptachlor – hexachlorobenzene – mirex – toxaphene – polychlorinated biphenyls – dioxins and furans. WHO: IPCS/IOMC, 43p. 1995.

RIZZI, J.; TANIGUCHI, S.; MARTINS, C. C. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from an urban- and industrial-impacted subtropical estuary (Babitonga Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, v. 119, n. 1, p. 390 – 395. 2017. Doi:10.1016/j.marpolbul.2017.03.032.

C.C. ROCHA-CAMPOS, I.B. MORENO, J.M. DA ROCHA, J.T. PALAZZO JR., K.R. GROCH, L. R. DE OLIVEIRA, L. GONÇALVES, M.H. ENGEL, M.C.C. MARCONDES, M.M.C. MUELBERT, P. H. OTT, V.M.F. DA SILVA, in: Plano de Ação Nacional Para Conservação Dos Mamíferos Aquáticos: Grandes Cetáceos e Pinípedes, Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade - ICMBio, Brasília, DF, 2011.

ROMERO-ROMERO, S.; HERRERO, L.; FERNÁNDEZ, M.; GÓMARA, B.; ACUÑA, J. L. Biomagnification of persistent organic pollutants in a deep-sea, temperate food web. *Science of the Total Environment*, v. 605–606, p. 589 – 597. 2017.

ROSS, P. S. Marine Mammals as Sentinels in Ecological Risk Assessment, *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, v. 6, n. 1, p. 29 - 46, 2000. DOI: 10.1080/10807030091124437

ROUTTI, H.; JENSSEN, B. M.; TARTU, S. (2018). Ecotoxicologic Stress in Arctic Marine Mammals, With Particular Focus on Polar Bears. IN: FOSSI, M. C; PANTI, C (Eds). *Marine Mammal Ecotoxicology: Impacts of Multiple Stressors on Population Health*, 1<sup>st</sup> edition. Academic Press, 2018. Chapter 13, p. 345–380. Doi: 10.1016/b978-0-12-812144-3.00013-9

SADLER, R.; CONNELL, D. Global Distillation in an Era of Climate Change. In: PUZYN, T.; MOSTRAG, A. Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update. Intech Open, p. 191 – 216, 2012. Doi:10.5772/38761.

SAMBROOK, J.; FRITSCH, E. F.; MANIATIS, T. Molecular Cloning: A Laboratory Manual. 2nd edition. Cold Spring Harbor Laboratory Press, New York, 1659 p. 1989.

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

SCHWACKE, L. H.; VOIT, E. O.; HANSEN, L. J.; WELLS, R. S.; MITCHUM, G. B.; HOHN, A. A.; FAIR, P. A. Probabilistic risk assessment of reproductive effects of polychlorinated biphenyls on bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from the southeast United States coast. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, v. 21, n.12, p. 2752 - 2764. 2002.

SERRA, L. S., MENDES, M. R. F., SOARES, M. V. A. MONTEIRO, I. P. Revolução Verde: reflexões acerca da questão dos agrotóxicos. *Revista Científica do Centro de Estudos em Desenvolvimento Sustentável da UNDB*, n. 4, v. 1. 2016.

SILVA, J. A. A desindustrialização na região Sudeste. *Acta Scientiarum Human and Social Sciences*, v. 39, n. 3, p. 305-315, 2017.

SILVA, J. A. A desindustrialização na região Sul. *Caderno Metropolitano*, v. 21, n. 45, pp. 531-550, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/2236-9996.2019-4508>.

SILVA FILHO, L. C. R. Análise da Gestão Costeira em Baías: O Caso da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético), COPPE, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

SILVA-JR., J.M.; SILVA, F.J.L.; SAZIMA, I. Rest, nurture, sex, release, and play: diurnal underwater behaviour of the spinner dolphin at Fernando de Noronha Archipelago, SW Atlantic. *Aqua, J. Ichthyol. Aquat. Biol.*, v. 9, p. 161 - 176. 2005.

SILVA, T. L. Estruturação populacional e diversidade genética de golfinho-rotador (*Stenella longirostris*) da Bacia de Santos, Atlântico Sul. Monografia (Ciências Biológicas), Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC. 2021.

SILVEIRA, I. C. A., SCHMIDT, A. C. K., CAMPOS, E. J. D., DE GODOI, S. S., & IKEDA, Y. A corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira. *Revista Brasileira de Oceanografia*, v. 48, n. 2, p. 171-183. 2000.

SINGH, Z.; KAUR, J.; KAUR, R.; HUNDAL, S. S. Toxic Effects of Organochlorine Pesticides: A Review. *American Journal of BioScience*. Special Issue: Recent Trends in Experimental Toxicology. v. 4, n. 3-1, p. 11 - 18. 2016. Doi: 10.11648/j.ajbio.s.2016040301.13.

SOUTELINO, R. G., 2008, A Origem da Corrente do Brasil. Tese de Mestrado, Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

SOUZA, L.S.; SGARBI, G.N.C. (2019). Bacia de Santos no Brasil: geologia, exploração e produção de petróleo e gás natural. *Boletín de Geología*, v. 41, n. 1, p. 175-195. DOI: 10.18273/revbol.v41n1-2019009

SUN, X.; ZHAN, F.; YU, R.-Q.; CHEN, L.; WU, Y. Bio-accumulation of Organic Contaminants in Indo-Pacific Humpback Dolphins: preliminary unique features of the Brain and Testes. *Environmental Pollution*, v. 267, 115511. 2020. Doi:10.1016/j.envpol.2020.115511

TAKAHASHI, S.; TANABE, S.; KAWAGUCHI, K. Organochlorine and butyltin residues in mesopelagic myctophid fishes from the western North Pacific. *Environmental science & technology*, v. 34, n. 24, p. 5129-5136. 2000.

TANABE, S. Distribution, behavior, and fate of PCBs in the marine environment. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, v. 41, n. 5, p. 358-370. 1985. Doi:10.1007/bf02109242.

TANABE, S. Contamination and toxic effects of persistent endocrine disrupters in marine mammals and birds. *Marine pollution bulletin*, v. 45, p. 69-77. 2002.

TANABE, S.; IWATA, H.; TATSUKAWA, R. 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. DOI:10.1016/0048-9697(94)90086-8.

TANABE, S.; SUBRAMANIAN, A.; RAMESH, A.; KUMARAN, P. L.; MIYAZAKI, N.; TATSUKAWA, R. Persistent organochlorine residues in dolphins from the Bay of Bengal,

South India, *Marine Pollution Bulletin*, n. 26, v. 6, p. 311 – 316. 1993. Doi:10.1016/0025-326x(93)90573-3.

TANABE, S.; TATSUKAWA, R. Vertical transport and residence time of chlorinated hydrocarbons in the open ocean water column. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, v. 39, n. 2, p. 53 – 62. 1983. Doi:10.1007/bf02210759.

TANABE, S.; TATSUKAWA, R.; TANAKA, H.; MARUYAMA, K.; MIYAZAKI, N.; FUJIYAMA, T. Distribution and total burdens of chlorinated hydrocarbons in bodies of striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*). *Agricultural and Biological Chemistry*, v. 45, n. 11, p. 2569 - 2578. 1981.

TANABE, S.; WATANABE, S.; KAN, H.; TATSUKAWA, R. Capacity and mode of PCB metabolism in small cetaceans. *Marine Mammal Science*, v. 4, n. 2, p. 103 – 124. 1988. Doi:10.1111/j.1748-7692.1988.tb00191.x.

THOMAS, J. E., OU, L. T., AL-AGELY, A. DDE remediation and degradation. In: *Reviews of environmental contamination and toxicology*. Springer, New York, pp 55–69, 2008.

TROINA, G. C.; BOTTA, S.; DEHAIRS, F.; DI TULLIO, J. C.; ELSKENS, M.; SECCHI, E. R. Skin  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  reveal spatial and temporal patterns of habitat and resource use by free-ranging odontocetes from the southwestern Atlantic Ocean. *Marine Biology*, v. 167, n. 186, p. 1 - 19. 2020. DOI: 10.1007/s00227-020-03805-8

UNEP, 2001. United Nations Environment Programme (UNEP). The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, *opened for signature* May 23, 2001. The text of the convention and additional information about POPs is available online at the United Nations Environment Programme's (UNEP's) POPs Web site, <<http://irptc.unep.ch/pops/>>

UNEP, 2015. United Nations Environment Programme (UNEP). Road map for the development of alternatives to DDT. Switzerland: UNEP Chemicals Branch, DTIE. 2015.

UNEP, 2018. United Nations Environment Programme (UNEP). Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs): Texts and annexes revised in 2017. Switzerland: Geneva, 2018.

UNEP, 2019. United Nations Environment Programme (UNEP). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs): Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Ninth meeting, Geneva, 29 April–10 May, 2019.

U.S. EPA. 1995. "Method 525.2: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry," Revision 2.0. Cincinnati, OH: U.S.

UNIDO, 2015. UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION (UNIDO). Republic of the Philippines: Global programme to demonstrate the viability and removal of barriers that impede the adoption and successful implementation of available non-combustion technologies for destroying persistent organic pollutants (POPs). UNIDO Project No.: GF/PHI/07/001 - SAP ID: 104149, GEF ID: 2329, Vienna, December 2015.



VIDAL, L. G. O uso de cetáceos (Mammalia, Cetacea) como sentinela da poluição ambiental por compostos organoclorados (DDT, PCB, HCH, HCB e Mirex) em baías costeiras do Estado do Rio de Janeiro. 2010. 88f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

VOLPI, T. A. Filogeografia de golfinhos rotadores (*Stenella longirostris* Gray, 1828) no litoral brasileiro a partir de marcadores mitocondriais. 2012. 112p. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade Tropical) - Centro Universitário Norte do Espírito Santo, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2012.

WADE, T.L.; CANTILLO, A.Y. Use of standards and reference materials in the measurement of chlorinated hydrocarbon residues. Chemistry Workbook. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 77, Silver Spring, Maryland, 1994, 59p.

WALTERS, E. M.; HUFF, J. E.; GERSTNER, H. B. Mirex: An Overview. *Environmental Research*, v. 14, p. 212-222. 1977.

WANG, X. P.; SUN, D. C.; YAO, T. D. Climate change and global cycling of persistent organic pollutants: A critical review. *China Earth Sciences*, 2016. Doi: 10.1007/s11430-016-5073-0.

WANIA, F.; MACKAY, D. Peer reviewed: tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environmental science & technology*, v. 30, n. 9, 390A - 396A. 1996.

World Health Organization (WHO). DDT and its Derivatives – Environmental Aspects. Environmental Health Criteria Geneva, 1989, vol. 83. 98p.

World Health Organization (WHO). Guidelines for the treatment of malaria. Environmental Health Criteria Geneva, 3<sup>rd</sup> edition, 2015, 317p.

YOGUI, G. T.; SANTOS, M. C. D. O.; MONTONE, R. C. Chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in marine tucuxi dolphins (*Sotalia fluviatilis*) from the Cananéia estuary, southeastern Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 312, p. 67 - 78. 2003.

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

YORDY, J. E.; PABST, D. A.; MCLELLAN, W. A.; WELLS, R. S.; ROWLES, T. K.; KUCKLICK, J. R. Tissue-specific distribution and whole-body burden estimates of persistent organic pollutants in the bottlenose dolphin (*Tursiops truncatus*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 29, n. 6, p. 1263- 1273. 2010a. Doi:10.1002/etc.152.

YORDY, J. E.; WELLS, R. S.; BALMER, B. C.; SCHWACKE, L. H.; ROWLES, T. K.; KUCKLICK, J. R. Life history as a source of variation for persistent organic pollutant (POP) patterns in a community of common bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) resident to Sarasota Bay, FL. *Science of The Total Environment*, v. 408, n. 9, p. 2163–2172. 2010b. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.01.032

**APÊNDICE** – Tabela revisional das concentrações de Mirex em ng/g lip reportadas em odontocetos das regiões sudeste e sul do Brasil

<b>Referência</b>	<b>Localidade</b>	<b>Espécie</b>	<b>N</b>	<b>Concentração</b>
Yogui; Santos; Montone, 2003	Cananéia - SP	<i>Sotalia guianensis</i>	9	151 <sup>a</sup>
Alonso et al. 2010	Ubatuba - SP	<i>Sotalia guianensis</i>	3	1260 <sup>a</sup>
Alonso et al. 2010	Santos - SP	<i>Sotalia guianensis</i>	3	760 <sup>a</sup>
Yogui et al. 2010	Cananéia - SP	<i>Sotalia guianensis</i>	1	46
Yogui et al. 2010	SP	<i>Pontoporia blainvillei</i>	8	52 <sup>a</sup>
Yogui et al. 2010	Praia Grande - SP	<i>Steno bredanensis</i>	1	600
Yogui et al. 2010	Itanhaém - SP	<i>Tursiops truncatus</i>	1	94
Yogui et al. 2010	Santos - SP	<i>Stenella frontalis</i>	2	393 <sup>a</sup>
Leonel et al. 2010	Rio Grande do Sul	<i>Pontoporia blainvillei</i>	26	62 <sup>a</sup>
Leonel et al. 2012	SC, PR e SP	<i>Stenella frontalis</i>	9	287 <sup>a</sup>
Oliveira-Ferreira, 2020	Rio de Janeiro	<i>Steno bredanensis</i>	19	1800 <sup>b</sup>
Oliveira-Ferreira, 2020	Paraná	<i>Steno bredanensis</i>	2	4800 <sup>b</sup>
Oliveira-Ferreira, 2020	Rio Grande do Sul	<i>Steno bredanensis</i>	2	2300 <sup>b</sup>
Oliveira-Ferreira, 2020	PCE - Rio Grande do Sul	<i>Steno bredanensis</i>	5	1600 <sup>b</sup>

Legenda: (SP) São Paulo; (PR) Paraná; (SC) Santa Catarina; (PCE) Plataforma Continental Externa; (N) número de amostras; <sup>a</sup> (concentração média); <sup>b</sup> (concentração mediana)

Nota: As concentrações estão reportadas para cada trabalho, em ng/g de peso lipídico.

Fonte: A autora, 2021.