



Laboratório de Sistemática e Ecologia de Aves e Mamíferos Marinhos
LABSMAR

LIZETE JARDIM PANDOLFO

Análise de Organoclorados na Toninha *Pontoporia blainvillei* (GERVAIS AND D'ORBIGNY 1844) (CETARTIODACTYLA, PONTOPORIIDAE) do Litoral Norte do Rio Grande do Sul, Brasil.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biologia Animal, Instituto de Biociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Biologia Animal.

Área de Concentração: Biodiversidade: Manejo e Conservação
Orientador: Prof. Dr. Ignacio Benites Moreno
Coorientadora: Profa. Dra. Tânia Mara Pizzolato

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PORTO ALEGRE

2012

**Análise de Organoclorados na Toninha *Pontoporia blainvillei* (GERVAIS AND D'ORBIGNY 1844)
(CETARTIODACTYLA, PONTOPORIIDAE) do Litoral
Norte do Rio Grande do Sul, Brasil.**



“O Homem mal consegue reconhecer até mesmo os males da sua própria criação”

Albert Schweitzer

Autora: Lizete J. Pandolfo

Orientador: Ignacio Benites Moreno

Coorientadora: Tânia M. Pizzolato

Análise de Organoclorados na Toninha *Pontoporia blainvillei* (GERVAIS AND D'ORBIGNY 1844) (CETARTIODACTYLA, PONTOPORIIDAE) do Litoral Norte do Rio Grande do Sul, Brasil.

LIZETE JARDIM PANDOLFO

Aprovada em 21 junho de 2012

Banca examinadora:

Prof. Dr. Salvatore Siciliano

Escola Nacional de Saúde Pública/FIOCRUZ
Grupo de Estudos de Mamíferos Marinhos - Região dos Lagos

Prof. Dr. Gilvan Yogui

Grupo de Pesquisa sobre Compostos Orgânicos
em Ecossistemas Costeiros e Marinhos (OrganoMAR)
Centro de Tecnologia e Geociências-UFPE
Departamento de Oceanografia

Prof. Dr. Márcio Borges Martins

Laboratório de Herpetologia - UFRGS
Departamento de Zoologia
Pós-Graduação em Biologia Animal

“Golfinhos cantam pelo mar profundo.
Um apelo á consciência de preservação,
á vida humana e a natureza em todo mundo.

Golfinhos cantam pelo mar profundo,
enigmáticos sons incompreensíveis,
pedindo nossa atenção,
para tornarmos mais sensíveis.

Golfinhos cantam pelo mar profundo,
levando uma mensagem de equilíbrio, paz e harmonia.
Viveremos felizes como eles um dia?

Kunti/Elza Ghetti Zerbatto

“Gratidade pelo presente de vida
E pela beleza do planeta

Gratidade à Fonte e ao Todo
Por nós podermos crescer e evoluir
Num Mundo tão maravilhoso

Gratidade aos Golfinhos e ás Baleias
E aos anjos, aos Devas e aos elementos
Que nos guiam e nos sustentam
Na nossa aventura terrena

E gratidade para os amigos
Que nos amam e apóiam

E andam conosco um pouquinho”.

Celia Fenn

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	vi
AGRADECIMENTOS	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
1.INTRODUÇÃO	1
1.1 Poluição Marinha	1
1.2 Hidrocarbonetos Clorados	6
1.2.1 <u>Pesticidas ou Agroquímicos</u>	6
1.2.1.1 DDT	6
1.2.1.2 Ciclodienos (I, II, III)	7
I- Aldrin, Dieldrin, Heptacloro e Heptacloro Epóxido.....	7
II - Hexaclorociclohexano α , β , γ e δ	8
III - Hexaclorobenzeno.....	9
1.2.2 <u>Contaminantes Industriais</u>	10
1.2.2.1 PCBs	10
1.2.2.2 Mirex	10
1.3 História de Vida da <i>Pontoporia blainvillei</i>	12
1.3.1 Dieta	13
1.3.2 Processos de Biotransformação	15
1.4 Fontes Poluidoras	17
1.4.1 Plantação de Arroz Irrigado	17
1.4.2 Efluentes Industriais.....	18
2. OBJETIVOS	18
3. MATERIAL E MÉTODO	19
3.1 Área de Estudo.....	19
3.2 Amostragem.....	21
3.3 Levantamento de Fontes Poluidoras	24
3.4 Análises Químicas.....	24

3.4.1 Procedimento de Extração	24
3.4.2 Equipamento	25
3.4.3 Quantificação	25
3.5 Análise Estatística	26
4. RESULTADOS	27
4.1 Amostragem.....	27
4.2 Análise Quantitativa de Organoclorados	28
4.3 Captura X Encalhe	28
4.4 Machos e Fêmeas	29
4.5 Análise Temporal	31
4.6 Análise de DDT e Metabólitos	32
4.7 Análise de PCBs e Congêneres	33
4.8 Levantamento de Fontes Poluidoras	34
5. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO	36
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
I ANEXO Portaria Interministerial nº 19, de 29 de janeiro de 1981	51
II ANEXO Decreto Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989	53
III ANEXO Normas da Revista de Publicação	60

DEDICATÓRIA

Ao meu amigo e companheiro Zeus
a todos os cetáceos deste planeta e
aos verdadeiros pesquisadores.

AGRADECIMENTOS

A criação e construção deste trabalho não teria se realizado se não fosse a participação de muitas pessoas amigas, conhecidas, desconhecidas, parentes e familiares.

Agradeço primeiramente a meus pais por terem me incentivado a estudar e ter me ensinado que para ser respeitado e poder crescer na vida o estudo é primordial e que devemos lutar por aquilo em que acreditamos. E ao meu querido irmão Gilberto, que tem a alma de um biólogo e sabe exatamente aonde devo chegar. Pelo incentivo, amor incondicional, pessoa verdadeira, meu amigo, irmão, quase um filho, meu presente de natal hehe ..

Aos grandes amigos queridos e parentes pelo qual jamais esquecerei: Adriana Figueiredo, Patrícia Dunker, Roberta Cassaniga, Rafaela Cassaniga, Juliana Menezes, Izabel Gomes, Fernanda Camargo, Ivan Sazima, Cris Sazima, Bianca Altieri, Andréa Prado, Daniela Alarcon, Carla Marilize Ribeiro Rech, Gustavo Alencar, Cíntia Souza, Carina Appel, Laura Suzana, Micheline Fonseca, Cintia Vianna, Denise leal Santos, Teresinha Guerra, Vladimir Solano, Rodolfo Santos Jardim, Alice Pacheco Jardim, Nara Jardim Panitz, Vítor Panitz, Rodolfo Antônio Pacheco Jardim, Rosângela Batista Jardim, José Carlos Pacheco Jardim, Sara Schutz de Vasconcelos e muitas outras pessoas que em algum momento passaram ou continuam na minha vida, sempre me incentivando a continuar nesta caminhada árdua, cheio de pedras e espinhos. Agradeço em especial a Cleide Maria da Silva pelo incentivo, conselhos, amizade, inspiração e por me mostrar o quanto vale a pena lutar pelo que se acredita. E não poderia esquecer o grande Zé Martins do qual foi a pessoa que me apresentou aos golfinhos-rotadores, onde meu sonho começou a se tornar realidade.

Agradeço imensamente a Fundação Grupo Boticário de Proteção a Natureza pelo patrocínio, do qual sem este auxílio seria inviável o desenvolvimento deste projeto. E agradeço a Capes pelo “faz me rir”... Esta ajuda também foi fundamental.

Ao grande amigo David Janiger pelo envio de importantes artigos científicos que são impossíveis de serem encontrados ou baixados pelo Google acadêmico.

Ao Departamento de Zoologia, aos professores a Secretária da pós-graduação, Ana Paula, a querida professora Marta Elena Fabian, uma pessoa admirável, que se tornou uma grande amiga, conselheira e que me deu força em um dos momentos em que mais precisei. Agradeço também aos meus amigos e colegas Camila Lima, José Sanabria, Daniel Pires, Cristiane Alves da Silva, Dalila Welter e Samara Arsego pela amizade, dicas e belas palavras de incentivo.

Agradeço minha coorientadora Tânia Mara Pizzolato coordenadora do Laboratório de Química Analítica Ambiental / Instituto de Química da UFRGS onde foram realizadas as análises. Meu muito obrigado, pela amizade, análises, sugestões e todo aprendizado. Pela parceria do LANAGRO - Ministério do Meio Ambiente (Rodrigo, Adriana, Juliana e Louise) onde foi feito o ajuste da metodologia. Ao Nelson Beuter Junior técnico que realizou uma das etapas de extração das análises.

Agradeço ao GEMARS/CECLIMAR pela disponibilidade do material biológico, artigos científicos publicados que foram imprescindíveis para a construção da dissertação e pelos monitoramentos sistemáticos mensais. E agradeço principalmente ao Márcio Borges Martins, Daniel Danilewicz, Ignacio Benites Moreno e Larissa Heinzemann pessoas admiráveis pelo profissionalismo e seriedade à pesquisa. Agradeço também a Gabrieli Afonso, companheira de monitoramento e para tudo o que se precisar.

Agradeço imensamente a equipe da FEPAM: João Dotto, Ana Lucia Mastracusa Rodrigues e Diego Polacchini Carrillo pela calorosa recepção, sugestões e informações do banco de dados

pertinentes a esta pesquisa. Agradecemos também ao CIT pelo fornecimento de alguns materiais.

Agradeço aos meus amigos do Laboratório da Carcino: Paula Araújo, Ivanklin, Giovanna Monticelli e principalmente a Kelly Martinez companheira desde o início do mestrado e que compartilhou melhores e piores momentos nestes dois anos. E quase uma “co-co-orientadora” porque suas dicas foram preciosas, estatisticamente falando. E um agradecimento especial a Bianca Zimmermann por fazer sugestões e considerações importantíssimas e de grande fundamento nos resultados. Agradeço a todos do Laboratório da Carcino pela amizade, motivação e conselhos que foram imprescindíveis ao longo destes dois anos.

Aos meus colegas de laboratório – LABSMAR. Uma turminha que está sempre pronta para tudo. Auxílio em monitoramentos, preparação de amostras e até construção do mapa. Pessoas incríveis que não se esquece com facilidade: Karina Bohrer do Amaral, Andressa Nuss, Sophie Maillard Von Eye, Elisa Berlitz Ilha, Janaína Wickert, Guilherme Frainer, Aline Fioravanso, Dandara Rodrigues, Silvana Bottini, Giuliano Muller Brusco, Paula Martinelli, Derek Amorim e Caio Carlo. Agradeço pelo carinho, amizade, idas ao RU, dicas e conselhos preciosos, comemorações, risadas, conversas, pipocas e vídeos e por dividirem cada passo comigo nesta luta.

E claro, não poderia deixar de fazer um agradecimento especial ao meu querido orientador Ignacio Benites Moreno. Não tenho nem palavras para dizer o quanto sou grata e hoje orgulhosa de ser a número um. Sim, a primeira de muitos orientados que ainda serão conduzidos por ele na Academia de Pós-Graduação. Estes dois anos de mestrado foram marcados por muitos desafios, obstáculos e lutas, e em alguns momentos, desespero. Nestes momentos de desespero, cheguei até a pensar que este dia nunca iria chegar, logo, nunca seria mestre. Mas aprendi muito, cai, levantei e percebi que dentro de mim existe alguém muito forte, guerreira e que a perseverança e determinação fazem parte da minha personalidade. Aprendi a conhecer a mim mesma e ao meu orientador. Aprendi com ele que não devemos desistir de nossos objetivos e que tudo é um aprendizado. Além de que, por pequenas coisas não vale a pena se desgastar, e que não importa o tamanho do problema, para tudo tem uma solução e um recomeço. Aprendi a ter paciência, confiança e que a mudança interior é imprescindível para que as coisas aconteçam ao seu favor. O meu orientador Ignacio, além de ser um grande mestre, posso dizer que é um grande amigo, conselheiro, além de ser uma pessoa admirável. Admiro a seriedade e o amor incondicional com que realiza a pesquisa científica e o jeito em que ensina e transmite esse carinho. – Ignacio: “Saiba que estou realizada, porque está sendo, pelas tuas mãos, a minha iniciação para o mundo da pesquisa, o mundo dos cetáceos e, principalmente das toninhas. Hoje sei que estou dando os primeiros passos para ser uma verdadeira pesquisadora, e isso, só está acontecendo, porque você me mostrou o caminho. Assim como, para escalar a montanha você me deu a mão e me apresentou equipamentos, sem isso eu teria caído ladeira a baixo. Sem dúvida você é o melhor orientador que eu poderia ter, obrigada por tudo”!

E por fim, agradeço a “eles”, aos mamíferos marinhos, principalmente aos golfinhos e as toninhas, porque me fazem querer aprender mais, porque me fazem acreditar que existe esperança e que vale a pena viver. E que cada vez mais tenho vontade de entrar no mundo deles.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 –Distribuição de plantações de arroz irrigado em 17 Municípios e área de monitoramento sistemáticos do GEMARS onde são coletados indivíduos de toninha e outros mamíferos marinhos encontrados na Costa do Litoral Norte do Rio Grande do Sul, Brasil. Fonte: GEOFEPAM – Construção do mapa: Karina B. Amaral	19
FIGURA 2 - Monitoramentos Sistemáticos do GEMARS no Litoral Norte do RS, Brasil	20
FIGURA 3 - Monitoramento entre as praias de Mostardas e Quintão na procura de Toninhas e de outros mamíferos marinhos encalhados.	21
FIGURA 4 – Encalhe e captura accidental por atividades pesqueiras de toninhas, ocorrido no Litoral norte do Rio Grande do Sul, Brasil. Foto: Ignacio B. Moreno	22
FIGURA 5 - Exemplar de toninha com tecido gorduroso exposto indicando de onde foi retirado o <i>blubber</i> para posterior análise de contaminantes.	22
FIGURA 6 - Cromatograma da solução padrão de organoclorados	26
FIGURA 7 - Frequência Relativa Quantitativa de nove compostos organoclorados analisados em 28 exemplares de toninhas que habitam o litoral norte do Rio Grande do Sul	28
FIGURA 8 – Frequência Relativa Quantitativa de organoclorados analisados em exemplares de fêmeas (cor cinza) e machos (cor preta) de <i>P. blainvillei</i> coletados no litoral norte do Rio Grande do Sul	29
FIGURA 9 – Frequência Relativa de DDT em exemplares de machos e fêmeas, maduros (cor preta) e imaturos (cor cinza), de <i>Pontoporia blainvillei</i> do litoral norte do Rio Grande do Sul	30
FIGURA 10 – Frequência Relativa de PCB em exemplares de machos e fêmeas, maduros (cor preta) e imaturos (cor cinza), de <i>Pontoporia blainvillei</i> do litoral norte do Rio Grande do Sul	30
FIGURA 11– Composto lindano medido em 28 exemplares de <i>P. blainvillei</i> (cor preta) coletadas entre 1992 até 2011, no litoral norte do Rio Grande do Sul	31
FIGURA 12 - Frequência Relativa de DDT, pp-DDT, op-DDT, pp- DDD e pp-DDE, medidas em exemplares de fêmeas (cor cinza) e machos (cor preta) de <i>Pontoporia blainvillei</i> do litoral norte do Rio Grande do Sul.	32
FIGURA 13 - Frequência Relativa de pp-DDT, op-DDT, pp-DDD e pp-DDE analisados entre fêmeas (cor cinza) e machos (cor preta) de <i>P. blainvillei</i> do litoral norte do Rio Grande do Sul	32
FIGURA 14 - Frequência Relativa de sete congêneres de PCBs analisados em exemplares de 12 fêmeas (cor cinza) e 15 machos (cor preta) de <i>Pontoporia blainvillei</i> do litoral norte do Rio Grande do Sul.	33
FIGURA 15 - Frequência Relativa de sete congêneres de PCBs analisados entre os exemplares de 12 fêmeas (cor cinza) e de 15 machos (cor preta) de <i>Pontoporia blainvillei</i> do litoral norte do Rio Grande do Sul.	33

LISTA DE TABELAS

TABELA I – Classe toxicológica dos agrotóxicos conforme a DL ₅₀	5
TABELA II - Contaminantes organoclorados com seus isômeros, fórmula química, tipo, classe e empresa de fabricação	11
TABELA III – Presas pertencentes a dieta da toninha do litoral norte do Rio Grande do Sul	14
TABELA IV– Informações sobre os exemplares de toninha utilizados neste estudo	23
TABELA V – Composição e concentração das soluções padrão utilizados para a quantificação de organoclorados e PCBs nas amostras de gordura de toninhas.	25
TABELA VI – Mix de sete PCBs com nomenclatura (IUPAC) e medidas de lipofilicidade	26
TABELA VII- Concentrações (ng.g ⁻¹ lipídios) de organoclorados em amostras de gordura de toninha coletadas entre 1992 a 2011.	27
TABELA VIII– Valores máximos e mínimos, mediana e p-valor das variáveis captura X encalhe de cada poluente analisado.	29
TABELA XIX – Coeficiente de Correlação das concentrações de organoclorados analisados neste estudo	31
TABELA X – Valores de p-valor das variáveis de organoclorados detectados em amostras de toninhas coletadas após o ano de 2009 no litoral norte do Rio Grande do Sul	31
TABELA X–Municípios do Litoral norte do Rio Grande do Sul com número de plantações de arroz irrigado e hectares (%)	34
TABELA XII – Aplicação de agrotóxico em monoculturas no litoral norte do RS no ano de 1981	35
TABELA XIII - Valores máximos e mínimos de concentrações de Σ DDTs e Σ PCBs (ng g ⁻¹ lipídios) em diferentes espécies.	37

RESUMO

Contaminantes orgânicos persistentes são defensivos agrícolas utilizados há muitos anos na agricultura, como pesticidas, para eliminar pragas nas lavouras, e na área da saúde, como controle de insetos transmissores de doenças. Além destes contaminantes existem os PCBs, que foram usados na indústria química. Organoclorados como são conhecidos, persistem na cadeia alimentar por serem lipofílicos, assim, fixam com facilidade no tecido adiposo, principalmente em mamíferos marinhos que possuem o *blubber* facilitando a permanência do contaminante no animal. A *Pontoporia blainvillei*, é um dos menores cetáceos que habita as águas do Atlântico Sul da América do Sul. Espécie endêmica e de hábitos costeiros recebe fortes impactos antrópicos através da captura acidental e de possíveis descargas de contaminantes vindos de dejetos industriais, urbanos e rurais. Neste intuito, analisaram-se organoclorados quantitativamente em gorduras de 28 exemplares de toninhas, encontradas encalhadas ou capturadas acidentalmente por atividades pesqueiras, ao longo da Costa do Litoral norte do Rio Grande do Sul. A técnica usada foi a de Cromatografia a Gás com Detector de elétrons. Nos resultados esperados, apresentaram compostos organoclorados em quase todas as amostras, com exceção de GEMARS 0828 que apresentou apenas o PCB 28 e o GEMARS 1234 que apresentou o pp-DDT. Os valores mínimos e máximos (unidade em ppb) dos respectivos compostos foram os seguintes: Σ PCB 1183.44 > Σ DDT 417.23 > Beta HCH 285.26 > Heptacloro 222.2 > dieldrin 218.01 > gama HCH 168.06 > mirex 87.29 > HCB 31.28. Na análise temporal apresentou um leve aumento dos contaminantes, mostrando que provavelmente ainda está havendo o uso, mesmo que em pequenas doses, dos compostos PCBs, dieldrin, Lindano e Heptacloro. A toninha, por ser espécie suscetível a atividades antrópicas, por causa de sua distribuição costeira e restrita, está listada no Apêndice II do CITES e em outros Planos de Ação para Cetáceos: é listada como “Vulnerável” na IUCN (*Red List of Threatened Species*) (IUCN, 2011); A *Pontoporia blainvillei*, também consta no Plano de Ação Nacional para a Conservação do Pequeno Cetáceo-Toninha (*Pontoporia blainvillei*) como “Em Perigo” (ICMBIO, 2010). Além de constar na Lista Nacional das Espécies da Fauna Brasileira Ameaçadas de Extinção, na categoria de, “Em Perigo”, nos Estados de Espírito Santo, Paraná e Santa Catarina, e como “Vulnerável” nos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Rio Grande do Sul (ICMBIO, 2012). Entretanto, a população da toninha do litoral norte do Rio Grande do Sul possui algumas peculiaridades como a dieta e a variação da temperatura da água, e possivelmente, atuem no aumento da taxa metabólica, conseqüentemente, esta população consiga eliminar com mais eficiência organoclorados que possuem maior lipofilicidade. Portanto, esta espécie necessita de cuidados especiais, sendo indispensáveis estudos referentes a impactos negativos que atuem direta ou indiretamente na população.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Poluição Marinha

Existem vários tipos de substâncias tóxicas que podem provocar alterações irreversíveis no meio ambiente. Algumas substâncias originam-se de fontes naturais, como exemplo de recursos da terra: o sulfato de hidrogênio e metais pesados, como o chumbo lixiviado de minerais (Manahan, 2003). Dentre os contaminantes, citamos os hidrocarbonetos halogenados que possuem baixo peso molecular e podem vir de recursos naturais como o metano que é sintetizado por algas marinhas e, possivelmente, por alguns poucos invertebrados, e o bromofenól simples, encontrado em alguns peixes marinhos, moluscos e crustáceos que promove o sabor desagradável ao alimento (Silva et al., 2007). Além destes hidrocarbonetos, existem os hidrocarbonetos clorados que são produtos químicos sintéticos oriundos de atividades antrópicas e não se degradam com facilidade, nem por oxidação química ou ação de bactérias (Clark, 2001; Ylitalo et al., 2009). Em climas temperados os contaminantes orgânicos podem se degradar em água, solo e na atmosfera como produto final, entretanto em clima muito frio persistem no ambiente por muito mais tempo. Em condições frias, no Ártico e Antártico, os contaminantes orgânicos podem persistir por mil anos enterrados profundamente na neve e no gelo (Kill, 2010).

Alguns contaminantes organoclorados são conhecidos como agroquímicos ou defensivos agrícolas e incluem os seguintes compostos: DDT (diclorodifeniltricloroetano), CHL (Clordano), HCH (Hexaclorociclohexano), e HCB (Hexaclorobenzeno). Estas substâncias foram utilizadas por muitos anos na agricultura, como pesticidas, para prevenir, destruir, repelir, eliminar ou mitigar pragas nas lavouras e promover a qualidade e quantidade de grãos para a produção de alimento. Estes compostos foram também utilizados amplamente na área da saúde, como controle de insetos transmissores de doenças. Existe uma grande variedade de pesticidas direcionados para cada tipo de praga: inseticidas, herbicidas, fungicidas e rodenticidas (Mortensen et al., 2010; Storelli et al., 2007). Além destes contaminantes existem os PCBs (bifenilas policlorados), que foram usados na indústria química como fluídos em muitos equipamentos: capacitores elétricos, transformadores, impregnação da madeira, papel e tecido, fluídos hidráulicos, bombas de vácuo, papel carbono, transformador de refrigerante, resinas plastificantes, óleos de imersão para microscopia, óleos lubrificantes, aditivos para óleo de motor, produção de PVC e neoprene, plastificantes de tintas selante e catalisadores na indústria química (Buratini and Brandelli, 2008; Penteadó and Vaz, 2001; Storelli et al., 2007). Acredita-se que as principais vias de entrada destas substâncias tóxicas nos ecossistemas aquáticos e marinhos seja através da água, do solo e pela bioacumulação de

compostos químicos na cadeia alimentar. As vias de entrada de substâncias tóxicas na água podem ser: por esgotos tratados ou não e efluentes industriais e agrícolas. Fontes que contaminam os organismos através de compostos químicos são passadas através da bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar (Manahan, 2003). Outra via que propicia a entrada de poluente é o solo: O solo recebe cargas de contaminantes ambientais através de diferentes maneiras, incluindo a aplicação de pesticidas direta, deposição atmosférica, aplicação de lodo de esgoto ou composto, vazamentos, erosão de áreas contaminadas e irrigação com água contaminada (Manahan, 2003). Já a entrada da contaminação pela cadeia alimentar, ocorre a partir da concentração de materiais químicos na água em organismos aquáticos, especialmente em peixes, através da bioconcentração (Penteado and Vaz, 2001).

Os organoclorados persistem e acumulam em altos níveis em espécies de topo na cadeia alimentar como em algumas aves que tiveram falha reprodutiva: seus ovos eram formados com a casca frágil. Por este motivo, populações de águias (*Haliaeetus leucocephalus*), aves-marinhas (*Uria aalge*), falcões (*Falco peregrinus*) tiveram declínio populacional antes da proibição do uso de DDT (Clark, 2001; Manahan, 2003). Outro exemplo de ave que recebeu forte carga de contaminantes foi a ave-marinha (*Sterna sandvicensis*) que habita a ilha de *Griend* na Costa da Holanda. Os indivíduos desta ave-marinha receberam descarga de substâncias químicas como dieldrin, endrin e telodrin promovendo o declínio populacional de 20.000 indivíduos para 650, em meados de 1965 (Clark, 2001). Com isso, por estas substâncias químicas possuírem uma forte influência negativa sobre os ecossistemas e por permanecerem durante muitos anos no ambiente sem se degradar, estes contaminantes foram proibidos de serem usados ou fabricados principalmente nos países de primeiro mundo (Borrell and Aguilar, 1993).

Semelhante às aves de topo de cadeia alimentar, os mamíferos marinhos, também são vulneráveis na presença de contaminantes em seu habitat (Bowles et al., 1991). Os mamíferos marinhos possuem uma grossa camada de gordura (*blubber*) envolvendo seu corpo, que tem por principal função a termorregulação, facilitando assim, a permanência do contaminante no organismo. Semelhante aos humanos, estes animais possuem uma vida prolongada que permite a eles acumularem concentrações de metais e de vários xenobióticos (compostos químicos estranhos) em seus tecidos (Alonso, 2008; Moeller, 2004). Além disso, quando os mamíferos marinhos ficam expostos em ambientes com altas concentrações de substâncias químicas, contaminam-se desde o início da gestação, através do cordão umbilical. Depois do seu nascimento, o filhote com a carga de contaminantes recebida pela fêmea, continua a se contaminar através da amamentação e, posteriormente com a ingestão do alimento sólido até a fase adulta (Moeller, 2004). Portanto, a entrada destes organoclorados

nos tecidos dos mamíferos marinhos depende dos níveis de contaminação no seu habitat, da posição trófica e tipo de presa consumida e de condições nutritivas do animal. Por outro lado a saída do poluente no organismo depende da sua eliminação ou metabolização (eliminação pelas fezes e transformação em formas não tóxicas) (Pierce et al., 2008).

Muitos destes contaminantes são conhecidos por atingirem diretamente o sistema imunológico dos cetáceos. Altos níveis tóxicos destas substâncias podem causar atrofia no timo, pancitopenia e imunossupressão que pode resultar em diminuição da resistência e abrindo espaço às doenças infecciosas (Moeller, 2004). Várias são as doenças infecciosas ou doenças emergentes que, provavelmente são causadas pela baixa imunidade como papillomavírus, poxivírus, lobomicose e neoplasias (tumores e células cancerígenas) (Bossart, 2007). Como exemplo, a doença lobomicose, é uma severa infecção causada pelo fungo *Lacazia loboi* (Brito and Quaresma, 2007; Moreno et al., 2008), provavelmente, este fungo é relacionado a ambientes aquáticos que possuem altas concentrações de contaminantes (Van Bresseem et al., 2009). Este fungo, *Lacazia loboi*, tem sua ocorrência em populações de golfinhos como o nariz-de-garrafa (*Tursiops* sp.) que habitam regiões na Flórida, Estados Unidos (Durden et al., 2009), em Santa Catarina (Daura-Jorge and Simões-Lopes, 2011) e na Barra de Tramandaí no Rio Grande do Sul, Brasil (Moreno et al., 2008). Nestes locais são lançados, diariamente, dejetos urbanos e rurais, diretamente ao mar, sem tratamento.

A partir de vários episódios de declínio populacional em muitas espécies iniciou-se uma luta contra o uso destes compostos altamente tóxicos. Muitos destes compostos foram proibidos de serem usados ou fabricados em países desenvolvidos (Alonso, 2008).

Esta luta iniciou com a pesquisadora Rachel Carson (Carson, 1962), onde com sua coragem espalhou a verdade sobre o que os organoclorados estavam causando no mundo todo e, por isso, teve que enfrentar empresas com grandes interesses de lucrar com a venda destes agrotóxicos persistentes. Estes interesses causaram problemas na saúde de muitas famílias de agricultores como câncer e infertilidade (Nunes and Tajara, 1998) e quase a extinção em massa de muitas populações de espécies de aves e o declínio populacional de mamíferos marinhos (Blus, 2003; Clark, 2001; Manahan, 2003). Esta idéia irradiou-se para o mundo todo, e com isso, teve início ao processo de proibição e restrição do uso, comércio e fabricação destes compostos. Entretanto, esta proibição foi acentuada em países do Hemisfério Norte e, no Hemisfério Sul, recentemente está mudando, principalmente no Brasil (Almeida et al., 2007). No Brasil, o DDT teve sua retirada do mercado em três etapas: em 1985, teve sua autorização cancelada para uso agrícola e sendo substituídos por substâncias menos nocivas, como organofosforados e carbamatos; em 1998, foi proibido para uso em campanhas de saúde pública; em 2009, a Lei nº 11.936/09, foi para acabar com os produtos estocados de forma obsoleta e tornar definitiva a sua proibição para todo e qualquer uso no

país. No caso dos PCBs, sua produção e comercialização, foram proibidas desde 1981, pela Portaria Interministerial nº 19, de 29 de janeiro de 1981 (Anexo I), e até o momento não se tem registros de produção, apenas permissão para que os equipamentos já instalados possam ser substituídos ou que o fluido dielétrico seja trocado por outro produto isento de PCBs. No Brasil, o produto comercial PCB utilizado é conhecido como óleo Ascarel e tem cerca de 40 a 60% destas substâncias, porém não se tem registros da sua produção, mas sabe-se que o produto utilizado é importado dos Estados Unidos e Alemanha. Algumas legislações ambientais restringem o uso de novos equipamentos elétricos com PCBs, apenas permitem o uso de equipamentos antigos que contenham este fluido até o término de sua vida útil (Alonso, 2008).

Vários estudos foram realizados, principalmente no hemisfério norte, e onde foram encontradas altas concentrações de organoclorados em mamíferos marinhos como o golfinho-nariz-de-garrafa (*Tursiops truncatus*) (Montagu, 1821) ao longo da Costa do Golfo do México, o urso-polar (*Ursus maritimus*) Phipps, 1774 e a baleia-da-Groelândia (*Balaena mysticetus*) Linnaeus, 1758 no Alaska (Bossart, 2007); três populações de espécies de focas: foca-cinzenta (*Halichoerus grypus*) (Fabricius, 1791), foca-anelada (*Pusa hispida*) (Schreber, 1775) e foca-do-porto (*Phoca vitulina*) Linnaeus, 1758, que habitam o Mar Báltico (Bergman, 2007). Os mamíferos marinhos que habitam as águas no Atlântico Norte possuem maiores concentrações de contaminantes comparados com as espécies do Atlântico Sul. No entanto, no Hemisfério norte o uso destes produtos foi proibido em meados de 1970, muito antes da proibição dos países do Hemisfério Sul (O'Shea, 1999). No hemisfério sul, pesquisas sobre contaminantes em mamíferos marinhos são muito recentes, comparado com os estudos realizados nos países do hemisfério norte (Iwata et al., 1993). Existem alguns estudos sobre contaminantes químicos medidos em *Pontoporia blainvillei* sendo realizados em muitos países como Argentina, Uruguai e Brasil. Contudo, no Brasil alguns destes estudos, principalmente sobre metais pesados e organoclorados foram realizados no Estado de Rio de Janeiro (Carvalho et al., 2008; Lailson_Brito et al., 2002; Siciliano et al., 2005); nos Estados de São Paulo e Paraná (Alonso, 2008; Lailson_Brito et al., 2011; Yogui et al., 2010); e no litoral sul do Rio Grande do Sul (Dorneles et al., 2007; Kajiwara et al., 2004; Leonel et al., 2010; Seixas et al., 2007).

Todos os pesticidas organoclorados foram provavelmente usados, produzidos ou formulados em meados de 1950-1960 na Argentina, Brasil, Chile, Uruguai, Peru, Bolívia e Equador. A partir de 1980-1990, o uso de organoclorados começou a diminuir, devido a algumas restrições feitas por órgãos governamentais. No Brasil, o órgão de controle e fiscalização é a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). A partir deste controle foi proibida a produção e uso de muitos organoclorados com exceção do produto mirex que é

liberado no Uruguai (Barra et al., 2006). No Brasil as primeiras medidas restritivas foram dadas em 1971, com a Portaria nº356/71, que proibia a fabricação e comercialização de DDT e HCB para o controle de ectoparasitos em animais domésticos no país e a Portaria nº 357/71, proibia o uso de inseticidas organoclorados como controle de pragas em pastagens.

Com referência aos organoclorados ciclodienos, foram rapidamente introduzidos nestes países em 1950, principalmente pela sua eficiência e baixo custo (Barra et al., 2006). Existem algumas regiões contaminadas que são oficialmente reconhecidas e localizam-se em áreas industriais densamente povoadas, como em São Paulo no Brasil, Buenos Aires na Argentina e Santiago e Concepción no Chile. Entretanto, a realidade não condiz com a situação atual do conhecimento, porque existem outras regiões que estão contaminadas, porém não se tem informações, registros ou denúncia do uso ilegal ou vazamento de contaminantes no ambiente. No Brasil, a Agência Ambiental do Estado de São Paulo publicou uma lista com mais de 600 locais de risco (Barra et al., 2006). A maioria das informações por contaminantes são de ambientes límnicos, porque, geralmente possuem uma densa população humana distribuída ao redor ou próximo a extensas bacias hidrográficas como a região do Amazonas, Paraná e estuário do Rio de La Plata. Por isso, estes ambientes límnicos são os mais estudados e, infelizmente os ambientes marinhos costeiros, que também recebem grandes quantidades de despejos de esgoto urbano e rural sem tratamento, possuem pouco estudo e informações pertinentes (Barra et al., 2006).

A partir de muitas pesquisas sobre o impacto que estes agrotóxicos causam em organismos e no ecossistema foram criadas quatro classes de acordo com o grau de risco para a saúde pública. Esta classificação foi definida de acordo com a Dose Média Letal (LD_{50}) que é representada por miligramas do ingrediente ativo do produto químico por quilograma de peso vivo, que seja o suficiente para matar 50% da população de ratos ou de outro animal usado para teste (Tab. 1 e 2). Esta classificação foi elaborada para o Brasil, de acordo com o Decreto Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989 (Brasil, 1998) (Anexo II). Na embalagem dos agrotóxicos precisa conter, rótulo indicativo, mostrando a classificação tóxica do produto conforme sua periculosidade.

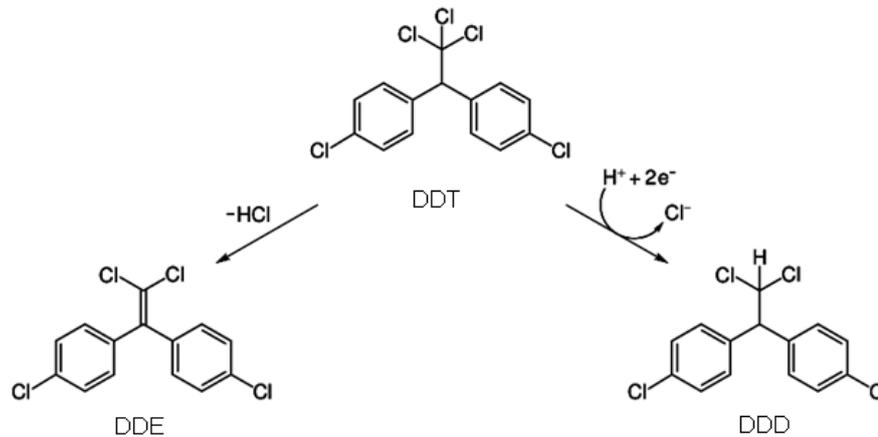
Tabela I - Classe toxicológica dos agrotóxicos conforme a LD_{50}

CLASSE TOXICOLÓGICA	CLASSIFICAÇÃO	MEDIDA DA DOSE LETAL (LD_{50})	COR DO RÓTULO
• Classe I	Extremamente tóxicos	$LD_{50} < 5$ mg/kg	
• Classe II	Altamente tóxicos	$LD_{50} 5 - 50$ mg/kg	
• Classe III	Moderadamente tóxico	$LD_{50} 50 - 500$ mg/kg	
• Classe IV	Pouco tóxico	$LD_{50} > 500$ mg/kg	

1.2 Hidrocarbonetos Clorados

1.2.1 Pesticidas ou Agrotóxicos

1.2.1.1 DDT

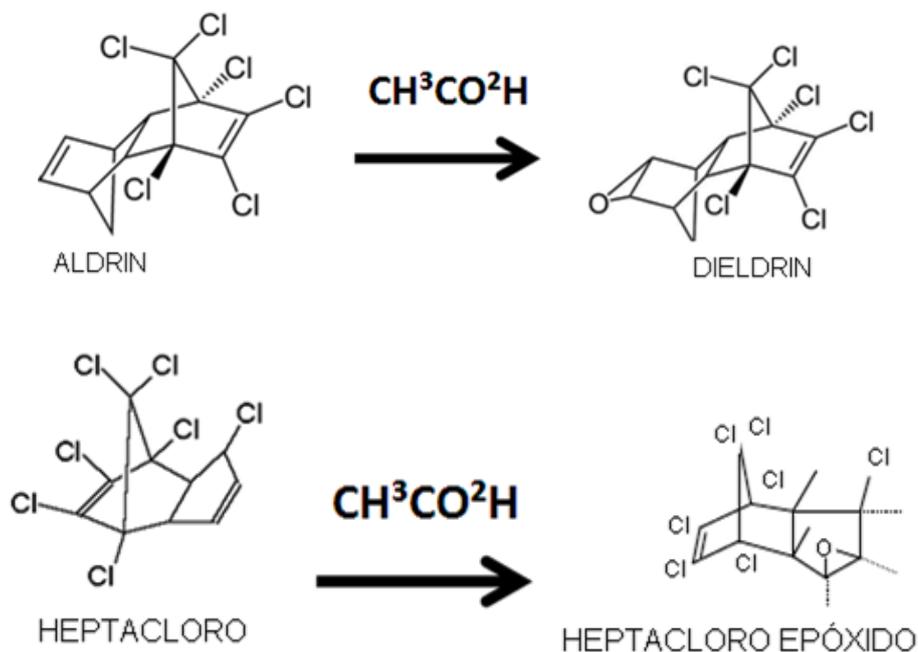


O DDT e seus metabólitos foram os primeiros agrotóxicos encontrados em tecidos de mamíferos marinhos em 1960, e com o passar do tempo, foi verificado que estavam associados também, com o declínio populacional de algumas espécies de aves (O'Shea, 1999). O inseticida DDT constitui uma mistura formado por: p,p'- DDT (77,1%), o,p' DDT (14,9%), p,p' DDD (0,3%), o,p' – DDD (0,1%) e impurezas (3,5%). Logo que o DDT entra em um determinado organismo ocorre a metabolização, então o composto perde um HCl transformando-se em DDE que é o composto menos tóxico e o mais encontrado nos organismos contaminados (D' Amato et al., 2002; O'Shea, 1999). A maioria dos hidrocarbonetos clorados que estão no mar e 80% dos que estão nos organismos marinhos são na forma de DDE (Clark, 2001; O'Shea, 1999). O DDE seria o metabólito mais adequado para ser usado como inseticida porque não iria comprometer a saúde de outros organismos por ser um composto de fácil excreção e eliminação (Clark, 2001). Já o DDD (Diclorodifenildicloroetano), é outro derivado do DDT que resulta da perda do átomo de cloro e do átomo de hidrogênio do grupo CCl₃. Este derivado tem alguma toxicidade para insetos e possui menos toxicidade que o DDT para peixes (Clark, 2001).

O DDT é principalmente neurotóxico, mas pode causar alterações patológicas nos rins e no sistema reprodutivo. Este inseticida além de ter sido pulverizado para o controle de doenças zoonóticas, também foi utilizado contra insetos em jardins, em grãos e em toda a paisagem de ecossistemas florestais para inibir pragas de florestas. Durante a II guerra Mundial, soldados foram polvilhados com DDT para controlar os piolhos, malária e outras doenças (Clark, 2001). Entre 1962 a 1982, oficialmente, o Brasil produziu cerca de 73.481 toneladas de DDT e importou 31.130 toneladas. Nos anos de 1989 a 1991, o Brasil novamente importou 3.200 toneladas de DDT para programas contra malária nas áreas tropicais e subtropicais. E até o momento, não existe nada registrado sobre medidas de emissões deste poluente no Brasil (Barra et al., 2006).

1.2.1.2 Ciclodienos (I, II, III)

I- Aldrin, Dieldrin, Heptacloro e Heptacloro Epóxido

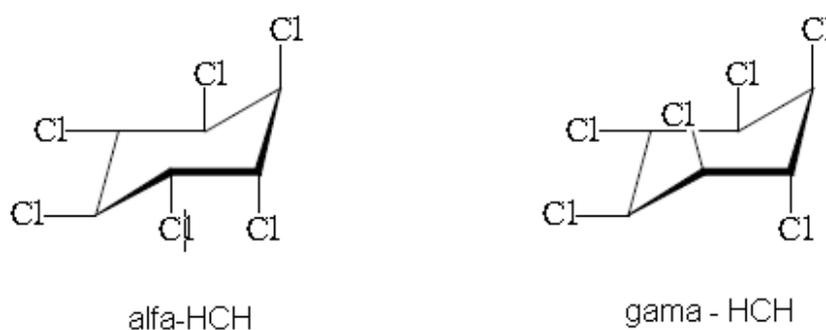


Drins ou biocidas são compostos químicos extremamente persistentes sendo que os produtos mesmo depois de metabolizados também são tóxicos. São conhecidos como: aldrin, dieldrin, endrin, heptacloro e heptacloro epóxido. O aldrin quando metabolizado transforma-se em dieldrin, que é mais tóxico que seu composto de origem. Os drins foram retirados do comércio nos anos de 1970, e mesmo assim, continuaram a ser utilizados para tratamentos contra traças em tecidos, carpetes, telas e em algumas pequenas áreas agrícolas até o final de 1980 (Clark, 2001). Eles são inseticidas muito mais tóxicos que o DDT. Altas dosagens a nível celular e bioquímico, os drins, podem causar falhas reprodutivas (O'Shea, 1999). Embora, atualmente sejam usados em pequenas quantidades por causa de sua persistência, os drins se espalham no ambiente e continuam a exceder os limites das áreas cultivadas na agricultura atingindo cursos d'água em direção ao mar (Clark, 2001). O endrin é um dos contaminantes organoclorados que possui as vias metabólicas mais interessantes. Em alguns mamíferos este pesticida tem sua quebra metabólica formando o 12-ketoendrin, que é bem mais tóxico que o composto anterior (Blus, 2003). Já o heptacloro foi formulado para se usado como inseticida. Durante os anos de 1960 e 1970 foi usado, principalmente, por agricultores para eliminar cupins, formigas e insetos de solo, em grãos de sementes e de culturas. Antes do heptacloro ser proibido suas formulações eram formuladas em pó molhável, emulsão concentrada e soluções de óleo. Um importante metabólito é o heptacloro epóxido que é uma oxidação formada através da metabolização em muitas plantas e animais (Kamrin, 2000). A partir da excessiva mortalidade de aves passeriformes e de invertebrados que não eram alvo de extermínio

resultou na sua retirada do comércio nos Estados Unidos, mas só depois de vários anos de uso (Blus, 2003).

No Brasil, a Companhia Shell formulou aldrin e endrin nos anos de 1977 a 1990 no Estado de São Paulo e, mesmo sendo um país produtor, o Brasil importou mais 294 toneladas de aldrin entre 1989 e 1991. Nos dias de hoje, provavelmente ainda existam estoques deste produto e que continua contaminando as áreas. A Companhia Shell possui 1250 toneladas de solo contaminando, de aldrin, dieldrin e endrin (Barra et al., 2006).

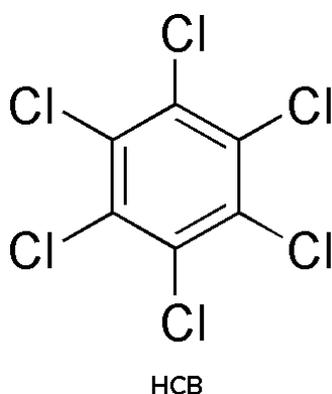
II- Hexaclorociclohexano (α , β , γ e δ)



O hexaclorociclohexano consiste de oito isômeros estéricos, mas apenas cinco são estáveis: α , β , γ , δ e ϵ sendo o isômero γ HCH, conhecido como Lindano e o isômero que possui a propriedade de inseticida. No lindano (γ -HCH) encontra-se 53 a 70% de α -HCH (Alfa-Hexaclorociclohexano), 3 a 14% de β -HCH (Beta-Hexaclorociclohexano), 11 a 18% de γ -HCH (Gama-Hexaclorociclohexano), δ -HCH (Delta-Hexaclorociclohexano) e ϵ -HCH (Epsilon-Hexaclorociclohexano). Os isômeros α e β podem repelir alguns animais silvestres quando usados em tratamentos para sementes. Já o lindano consiste em uma mistura de quatro isômeros, sendo que o isômero gama é o componente principal destes inseticidas. Vários isômeros de HCH provocam um sabor desagradável aos alimentos, culturas e produtos avícolas consumidos pelo homem. Depois de sua ingestão, o lindano é rapidamente metabolizado para os clorofenóis e clorobenzenos solúveis em água e que são rapidamente excretados (Blus, 2003). O lindano é um inseticida organoclorado e fumegante que foi utilizado em grande variedade de insetos de solos e herbívoros (fitófagos). Foram bastante usados na saúde pública para controle de insetos transmissores de doenças e como fungicidas em tratamentos de sementes. O lindano foi utilizado, também em loções, cremes, xampus e para controle de piolhos e ácaros (sarna) em seres humanos (Kamrin, 2000). O Lindano, muitas vezes, foi confundido com hexa cloreto benzeno. Este composto foi usado durante muito tempo como DDT e desde sua fabricação age como veneno para insetos. Por ser volátil

e estável em altas temperaturas é usado como fumaça para fumigar plantações, em tratamento de sementes e preservação da madeira. Este composto tem a tendência de acumular na cadeia alimentar, nesse sentido algumas tentativas são feitas para restringir o seu uso (Clark, 2001). O lindano é um composto neurotóxico e alguns isômeros causam tumor em células no fígado de mamíferos de laboratório (O'Shea, 1999). Cada isômero possui um determinado comportamento, por exemplo, um organismo em exposição recente e intensa com o isômero α -HCH terá seu metabolismo e excreção funcionando rapidamente, entretanto, ao ficar exposto com o isômero β -HCH demora a ocorrer a eliminação do poluente no organismo havendo a bioacumulação (Kamrin, 2000).

III- Hexaclorobenzeno

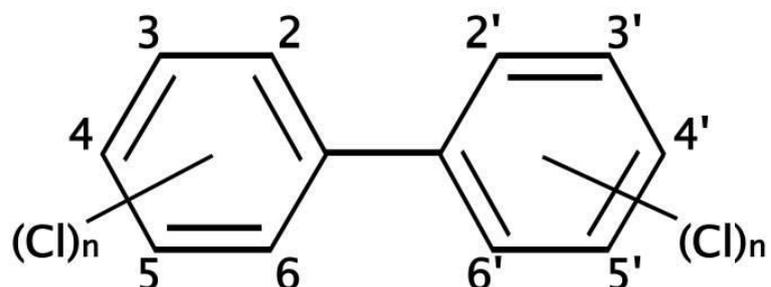


O hexaclorobenzeno é um fungicida seletivo usado como tratamento para proteção em sementes, especialmente em trigos para controlar gorgulho comum e anão. Pode ser usado para tratamento de outras sementes em forma de inseticidas ou fungicidas. Tem ação fumegante nos esporos de fungos e serve como tratamento de sementes secas ou polpa (Kamrin, 2000). O HCB tem vários usos na indústria e agricultura. Este produto foi largamente usado como fumegante em solo para tratamento de semente em grãos de cebola e sorgo e colheitas de trigo, cevada, aveia e centeio, além de preservativo de madeiras. Existem numerosas rotas para o HCB poder alcançar o mar. O HCB é relativamente insolúvel na água e altamente persistente (Barber et al., 2005; Clark, 2001). Já na indústria é usado como agente na manufatura de grafites ânodos e como agente peptizante na produção de nitroso e estireno de borracha para pneus (Barber et al., 2005).

No Brasil, existem estoques e regiões altamente contaminadas como Cubatão, SP, por exemplo. Em 1965 o Brasil importou 834 toneladas de HCB (Barra et al., 2006).

1.2.2 Contaminantes Industriais

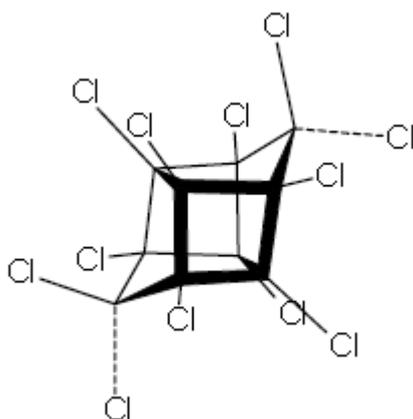
1.2.2.1 PCB's



Os PCBs são uma família de 209 substâncias químicas que variam em relação ao número e posição do átomo de cloro. Quanto maior o número de átomos de cloro, maior é a probabilidade de persistir na cadeia alimentar. Sua utilização se deve a sua característica de não inflamar em altas temperaturas (Hill, 2010). Os PCBs (bifenils policlorados) são produtos químicos industriais sintetizados para o uso de mistura técnica em muitas aplicações industriais como foi citado anteriormente no texto (Buratini and Brandelli, 2008; Penteadó and Vaz, 2001; Storelli et al., 2007). A toxicidade de alguns PCBs depende da dose. Eles podem causar danos ao sistema nervoso e imune, no fígado e na glândula tireóide. Eles podem afetar profundamente o desenvolvimento do cérebro dos fetos (Buratini and Brandelli, 2008).

Atualmente, a origem da contaminação dos PCBs, pode acontecer através de vazamentos de sistemas fechados ou da incineração de resíduos. Além disso, pode ocorrer a volatilização a partir do solo contaminado ou do lodo residual de alguma indústria (Buratini and Brandelli, 2008). Outros dados relevantes indicam que o Brasil estocou entre 250.000 a 300.000 toneladas de óleo Ascarel. Os PCBs têm sido registrados no Brasil (rio Paraíba, RJ), Chile (rio Biobío), Argentina e Uruguai (rio Uruguai e rio de La Plata) (Barra et al., 2006).

1.2.2.2 MIREX



O mirex é um composto químico que pode ser utilizado tanto na indústria quanto na agricultura. Foi usado para substituir dieldrin e heptacloro em tentativas para controlar as formigas-de-fogo no sudeste dos Estados Unidos e como retardante de fogo em componentes eletrônicos, fábricas e plásticos. Por causa do seu alto grau de toxicidade atingiu vários animais selvagens que estavam próximos aos locais de pulverização deste poluente. Este poluente foi detectado em várias espécies como aves migratórias, mamíferos e outros organismos em todo o território dos Estados Unidos e Canadá. O mirex possui uma alta taxa de bioacumulação de resíduo no ovo, gordura, cérebro, e em outros locais do corpo do animal (Blus, 2003). Não se conhece o mecanismo de ação tóxica do mirex, sabe-se que ele é muito persistente e possui um grande potencial em bioacumulação (Zitko, 2003).

No Brasil, Uruguai e Argentina mirex é conhecido como dodecacloro. Não existem medidas de emissão para estas regiões, atualmente no Brasil, existe um produto comercialmente disponível chamado de Mirex-S, que é usado para exterminar formigas cortadeiras (*Atta* sp. e *Acromyemex* sp.), entretanto o ingrediente ativo é o perfluorosulfonamida (Barra et al., 2006).

Tabela II - Contaminantes organoclorados com seus isômeros, fórmula química, tipo, classe toxicológica e empresa de fabricação.

ORGANOCLORADO	FÓRMULA QUÍMICA	TIPO	**CLASSE TOXICOLÓGICA	EMPRESA MULTINACIONAL
DDT Diclorodifeniltricloroetano Isômeros: o'p'- DDT, p'p'- DDT, o'p'- DDD, p'p'- DDD, o'p'- DDE, p'p' – DDE	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	Inseticida Fungicida	I	Shell Brasil S. A*, Du pont Company
HCB Hexaclorobenzeno	C ₆ Cl ₆	Fungicida	I	Shell Brasil S.A*
HCH Hexaclorocicloexano Isômeros: α, β, γ (lindano)	C ₆ H ₆ Cl ₆	Inseticida	I	Shell Brasil S.A*, Agromundo, Engenharia Industrial, Indústria Gustaffson (Atual Bayer)
Heptacloro	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	Inseticida	I	Shell Brasil S.A*, Velsicon Chemical Company
Heptacloro epóxido	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	Inseticida	I	"
Dieldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	Inseticida	I	Shell Brasil S.A*, Basf
Mirex (Dodecacloro)	C ₁₀ Cl ₁₂	Formicida	I	Shell Brasil S.A*
PCBS	C ₁₂ H _{10-n} Cl _n	Fluído	I	Monsanto

<http://www.ANVISA.gov.br/legis/portarias/1085.htm>;

<http://www.acpo.org.br/paulinia/paulinia.pdf>*; www.epa.gov**

1.3 História de Vida da *Pontoporia blainvillei*

Pontoporia blainvillei (Gervais & d'Orbigny, 1844), conhecida como franciscana ou toninha, é um dos cetáceos mais estudados devido a seu hábito costeiro e seu alto grau de vulnerabilidade por causa da captura acidental durante atividades pesqueiras.

A toninha distribui-se em águas costeiras desde Itaúnas (18°25'S) no Estado do Espírito Santo (Siciliano, 1994), até o Golfo San Matias (42°35'S) e Província de Chubut na Argentina (Crespo, 1998). A distribuição da toninha não é contínua, possuindo duas áreas em que não existe registro de sua ocorrência: entre a Regência (19°40'S) e a Barra do Itabapoana (21°18'S) (Estados do Espírito Santo e Rio de Janeiro) e entre Macaé e a Baía da Ilha Grande (Estados do Rio de Janeiro e São Paulo). Acredita-se que a explicação plausível para a ausência dessa espécie nestas áreas seria a temperatura, profundidade e transparência da água (Siciliano et al., 2002). A partir desta distribuição e de estudos sobre morfologia, genética e marcadores parasitários, descobriu-se diferenças entre estas populações e estabeleceu-se uma divisão entre as populações em quatro estoques dentro de áreas com limites definidos ("Franciscana Management Areas"): FMA I – Águas costeiras dos Estados do Espírito Santo e Rio de Janeiro, Brasil; FMA II – Estados de São Paulo, Paraná e Santa Catarina, Brasil; FMA III – Águas costeiras do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil e Uruguai; FMA IV- Águas costeiras da Argentina incluindo as províncias de Buenos Aires, Rio Negro e Chubut (Secchi et al., 2003). A toninha que se distribui nas águas costeiras do Estado do Rio Grande do Sul e Uruguai (FMA III) possui uma taxa de declínio populacional anual de 2,1%, demonstrando que a espécie possui uma baixa capacidade para repor a parcela da população removida pelas capturas acidentais em redes de pesca ou outra fonte de mortalidade não natural (Di Benedetto et al., 2005). Capturas acidentais por equipamentos de pesca, especialmente redes de emalhar, foram registradas em toda sua área de distribuição, e a toninha tem sido considerada como um dos pequenos cetáceos mais ameaçados da América do Sul. A mortalidade anual de toninhas, no Rio Grande do Sul, foi estimada em 1.245 indivíduos (Danilewicz et al., 2009; Ott et al., 2002). A alta mortalidade de toninhas jovens dificulta a recuperação populacional (Danilewicz et al., 2004), além de a espécie ter um ciclo de vida muito curta, aproximadamente, 21 anos (Di Benedetto et al., 2005).

Em 2001, foi feita uma extrapolação prévia da estimativa populacional da toninha, 42.048 indivíduos, distribuídos na FMA III (Rio Grande do Sul até Uruguai) (Secchi et al., 2001). Posteriormente, foi realizado outro estudo por Danilewicz e colaboradores (2010), para reavaliar a densidade populacional, já que o impacto da captura acidental é bastante negativo para a toninha no Rio Grande do Sul. O resultado foi subestimado em 6.839 indivíduos. Neste último estudo, cobriu-se uma área maior da distribuição da toninha e possibilitou um resultado mais preciso. A toninha é considerada uma espécie que necessita de

medidas especiais de conservação devido à sua distribuição costeira restrita e à sua alta vulnerabilidade à captura acidental em redes de pesca (Reeves et al., 2003). A toninha é uma espécie bastante ameaçada de extinção porque sua distribuição costeira e restrita a torna suscetível a atividades antrópicas. Neste sentido, está citada no Apêndice II do CITES (Convenção sobre o Comércio Internacional de Espécies da Fauna e Flora Silvestres Ameaçadas de Extinção), da qual a Argentina, Uruguai e Brasil são signatários e nos Apêndices I e II da Convenção para a Conservação das Espécies Migratórias de Animais Selvagens (CMS), além de ser listada como vulnerável na IUCN (“Red List of Threatened Species”) (IUCN, 2011). No Brasil, a espécie está na Lista Nacional das Espécies da Fauna Brasileira Ameaçadas de Extinção, classificada, como Vulnerável, no Plano de Ação dos Mamíferos Marinhos Aquáticos do Brasil e Em perigo, no Livro Vermelho. Além de que está incluída em listas estaduais da fauna brasileira ameaçada de extinção incluindo Rio Grande do Sul, São Paulo e Rio de Janeiro, como vulnerável e Paraná e Espírito Santo, como em perigo. Além disso, a toninha, também consta no Plano de Ação Nacional para a Conservação do Pequeno Cetáceo-Toninha (*Pontoporia blainvillei*) como Em Perigo (ICMBIO, 2010).

1.3.1 Dieta

A *Pontoporia blainvillei* alimenta-se de, aproximadamente, 80 itens alimentares, sendo preferencialmente de peixes ósseos e lulas de regiões estuarinas e costeiras (Cremer and Simões-Lopes, 2005; Danilewicz et al., 2009; Santos and Haimovici, 2001). Nestas regiões estão presentes na sua dieta alguns peixes e lulas como *Anchoa marinii*, *Cynoscion striatus*, *Engraulis anchoita*, *Macrodon ancylodon*, *Trachurus lathami*, *Urophycis brasiliensis* e *Loligo sanpaulensis* (Ott, 1997).

A dieta da toninha possui variação sazonal bem evidente, no inverno e primavera destaca-se a Engraulidae, no verão *Trichiurus lepturus* e apenas no inverno os cefalópodes (Ott, 1997). Em adição, o peixe *Stellifer rastrifer*, que aparece todo o ano no litoral norte é mais procurado como presa pelos machos do que pelas fêmeas. Isto ocorre provavelmente devido aos machos consumirem mais presas vindas das massas de águas quentes (Basso, 2005). Outras presas bastante procuradas pelos machos são os cefalópodes *Loligo plei* e *Argonauta nodosa* que ocorrem durante o verão e outono em toda a costa do litoral gaúcho (Basso, 2005). Segundo Pinedo (1982), as principais espécies de peixes que fazem parte da dieta da toninha além das citadas acima são: *Paralanchurus brasiliensis*, *Micropogonias furnieri* e *Porichthys porosissimus*. Em adição a esta dieta, a toninha se alimenta também de alguns moluscos como: *Loligo brasiliensis*, *Litoridina australis*, *Buccinanops* sp. ou *Dorsanum* sp.,

Mactra patagônica, *Anachis isabellei*, *Solen tehueltus*, principalmente as fêmeas em gestação e os indivíduos mais jovens (Pinedo, 1982). A maioria dos peixes escolhidos pela toninha são menores que 50 mm devido a mandíbula ser longa, pequena e estreita podendo chegar até 20% do comprimento total do animal. As fêmeas alimentam-se em maior quantidade e variedade comparada aos machos, inclusive de lulas e camarões, assim como os jovens. Além disso, os filhotes iniciam a ingestão de alimento sólido entre 77,5 cm e 83 cm de comprimento (Pinedo, 1982).

Segundo Bassoi (2005), as fêmeas de toninhas que habitam a costa do litoral norte alimentam-se de peixes e lulas de porte grande, comparadas com a população que habita o litoral sul. Provavelmente, ocorra um uso diferencial geográfico de habitat em diferentes áreas da costa porque os maiores cefalópodes são encontrados em águas de grande profundidade (Tab. III).

Tabela III– Presas pertencentes a dieta da toninha do litoral norte do Rio Grande do Sul (Bassoi, 2005)

TIPO DE PRESA	NOME CIENTÍFICO	OBSERVAÇÃO	ESTAÇÃO
PEIXES	<i>Anchoa marinii</i>		Outono e inverno
	<i>Ctenosciena gracilicirrhus</i>		
	<i>Cynoscion guatucupa</i>		inverno
	<i>Cynoscion jamaicensis</i>		
	<i>Cynoscion striatus</i>		Todo ano
	<i>Engraulis anchoita</i> ,		Outono e inverno
	<i>Licengraulis grossidens</i>		
	<i>Macrodon ancylodon</i> ,		
	<i>Merluccius hubbsi</i>		
	<i>Menticirrhus</i> sp.		
	<i>Micropogonias furnieri</i>		
	<i>Mugil</i> sp.		
	<i>Paralonchurus brasiliensis</i>	Importante em termos de biomassa	Inverno
	<i>Paralichthys isoceles</i>		
	<i>Pagrus pagrus</i>		
	<i>Pepilus paru</i>		
	<i>Prionotus</i> sp.		
	<i>Pomatomus saltator</i>		
	<i>Porichthys porosissimus</i>		
	<i>Raneya fluminensis</i>		
<i>Stellifer rastrifer</i> ,		Todo ano	
<i>Syacium papillosum</i>			
<i>Stromateus brasiliensis</i>			
<i>Trachurus lathami</i> ,			
<i>Trichiurus lepturus</i>		verão	
<i>Umbrina canosai</i>			
<i>Urophycis brasiliensis</i>	Importante em termos de biomassa		

TIPO DE PRESA	NOME CIENTÍFICO	OBSERVAÇÃO	ESTAÇÃO
CEPHALOPODA	<i>Argonauta nodosa</i>		Verão e outono
	<i>Eledone sp.</i>		
	<i>Litoridina australis,</i>		inverno
	<i>Loligo brasiliensis,</i>		Inverno
	<i>Loligo plei</i>	Segunda espécie em valor IRI	Verão e outono
	<i>Loligo sanpaulensis</i>	Cefalópode mais importante para a dieta da toninha	Inverno e primavera
	<i>Octopus tehuelchus</i> <i>Semirossia tenera</i>		
CRUSTACEA	<i>Artemesia longinaris</i>		
	<i>Dardanus insignis</i>		
	<i>Loxopagurus loxocheles</i>		
	<i>Pleoticus muelleri</i>		
MOLLUSCA	<i>Anachis isabellei,</i>		
	<i>Buccinanops sp.</i>		
	<i>Dorsanum sp.,</i>		
	<i>Maetra patagônica,</i>		
	<i>Solen tehuelcus</i>		
ISOPODA			

1.3.2 Processos de Biotransformação

Bioacumulação vem a ser um processo onde ocorre o acúmulo de contaminantes em um determinado organismo e, a partir de sua entrada, a carga do resíduo químico vai sendo transferida, de um nível trófico para outro. Em cada organismo, iniciando no primário e finalizando este processo no organismo de topo, será acrescentada a concentração dos contaminantes. Este processo pode ocorrer por absorção direta pelo meio onde o organismo vive ou através da absorção indireta através do alimento contaminado (Buratini and Brandelli, 2008). No momento em que um organismo é contaminado inicia-se o processo de desintoxicação por vias metabólicas e reações enzimáticas (enzima citocromo P450, por exemplo) que irão remover ou transformar o poluente inicial. Apesar de ocorrer a biotransformação e, conseqüentemente, a eliminação dos resíduos químicos, alguns destes resíduos podem ser transformados em seus metabólitos e, estes, virem a ser mais tóxicos que a fórmula química anterior (Buratini and Brandelli, 2008). A biotransformação, o metabolismo e a excreção dos organoclorados, envolvem processos que convertem alguns compostos químicos em metabólicos mais polares. Entretanto, estes processos resultam na atuação das substâncias químicas no sistema imunológico e endócrino levando ao prejuízo reprodutivo e

oportunizando a entrada de doenças emergentes uma vez que baixam significativamente a imunidade do animal (O'Shea, 1999).

Os organoclorados que são lipofílicos possuem a tendência de se armazenar em tecido adiposo, ou seja, quanto maior for o conteúdo de lipídio maior será a capacidade destes compostos de se bioacumularem na gordura (Buratini and Brandelli, 2008). A bioacumulação fica bem evidente quando ocorre a contaminação de organoclorados em mamíferos marinhos, principalmente porque eles possuem uma densa camada de gordura, mais conhecida como *blubber*. O *blubber* é uma estrutura de gordura que envolve todo o corpo, exclusivamente nos mamíferos marinhos (Figura 5). Além de ser uma densa camada vascularizada de gordura localizada abaixo da pele, possui uma importante função como isolante térmico, já que este grupo de animais vive em ambientes aquáticos (Iverson, 2002). A gordura pode variar muito na espessura, estrutura e composição sobre o corpo de indivíduos em algumas espécies e, provavelmente associa-se em diferenças na função. O *blubber* possui duas camadas, uma externa que, geralmente é mais fria, e a outra interna. Ambas as camadas, possuem enzimas que ajudam na adaptação do animal em diferentes temperaturas ambientais (Iverson, 2002). A camada de gordura é composta de numerosas células gordurosas conhecidas como adipócitos. Estas células desenvolvem primeiramente para preencher a gordura e são compostas de proteína e água, igualmente como outras células (Iverson, 2002). Esta camada aparenta ser o órgão mais indicado para detectar a presença de contaminantes nos cetáceos porque seu alto teor de lipídio, comparado aos outros órgãos, facilita o acúmulo de contaminantes lipofílicos (Aguilar and Borrel, 1994). Em alguns estudos (O'Shea et al., 1980; Tanabe et al., 1981) os pesquisadores comparam a concentração de organoclorados na gordura com outros órgãos como: músculo, cérebro e fígado e perceberam que o *blubber* é o melhor órgão para representar a concentração da contaminação em um cetáceo. Além disso, o *blubber* é um órgão que serve como referência para indicar como anda a contaminação nos outros compartimentos (órgãos) dos mamíferos marinhos, porque estes órgãos vão conter a contaminação proporcional ao teor de gordura em que cada um possui (Aguilar, 1985).

1.4 Fontes Poluidoras

1.4.1 Plantação de Arroz Irrigado

O litoral norte do Rio Grande do Sul (RS), por ser uma região de grandes recursos hídricos com planícies costeiras e predomínio de depósitos lagunares e fluviais, está abrindo espaço para a agricultura, principalmente a plantação de arroz irrigado por necessitar de grande abastecimento de água (Lissner and Gruber, 2009). A título de informação, o Brasil possui cerca de 1,3 milhões de hectares de arroz irrigado, sendo que 73% encontram-se no RS, contribuindo com mais da metade da produção nacional de arroz. Além disso, essa atividade demanda um elevado consumo de água, equivalente a 80% da água consumida no estado (Cabrera et al., 2008). Segundo informações da GEOFEPAM (in litt.), existem 17 municípios que possuem lavouras de arroz irrigado em toda área do Litoral médio leste e norte do Rio Grande do Sul (Balneário Pinhal, Capão da Canoa, Capivari do Sul, Caraá, Cidreira, Dom Pedro de Alcântara, Imbé, Mampituba, Maquiné, Morrinhos do Sul, Mostardas, Osório, Palmares do Sul, Santo Antônio da Patrulha, Terra de Areia, Torres, Tramandaí, Três Cachoeiras e Xangrilá) (Figura 1). Portanto, existem aproximadamente 1.139.616.291 hectares de cultivos de arroz, sendo que somente em Mostardas tem cerca de 87.538.495 hectares de cultivos de arroz irrigado (GEOFEPAM, in litt.).

Segundo Lissner & Gruber (2009), as águas disponíveis na região do Litoral Norte já se encontram em sua maior parte contaminadas por despejos domésticos ou mesmo por agrotóxicos provenientes da agricultura local. Em adição, na bacia hidrográfica do rio Maquiné, de acordo com levantamentos feitos em vários pontos de captação de águas do rio também foram encontrados níveis significativos de contaminação por metais pesados (Fujimoto et al., 2006). Segundo os autores, tal contaminação é decorrente do intensivo manejo das áreas de várzeas existentes ao longo do rio Maquiné, principalmente pela produção de hortigranjeiros. Esse sistema de cultivo de monocultura como banana, abacaxi e outros, requer uma elevada carga de produtos químicos, adubos minerais ou agrotóxicos (Fujimoto et al., 2006). As plantações de monocultura são extensas e não suportam a grande variedade de pragas, então para manter uma boa qualidade e o funcionamento, necessitam de uma carga elevada de pesticidas para se tornarem viáveis, efetivas e de baixo custo (Hill, 2010). Além disso, as águas das lagoas que irrigam as lavouras de arroz retornam para as lagoas com agrotóxicos e, conseqüentemente, são lançadas ao mar contaminando desde invertebrados, peixes até chegar aos animais de topo de cadeia como a toninha. Além do mais, ocorre o uso e a venda proibida de agrotóxicos que encoberta o aparecimento de intoxicações (não divulgado publicamente) e a contaminação de todo o ecossistema (Souza et

al., 2009). Muitos destes agrotóxicos são comprados ilegalmente e utilizados nas lavouras sem controle da quantidade adequada para a utilização do produto e, muitas vezes, o agrotóxico vem com um nome falso e/ou com outra classe toxicológica. Muitos agricultores formam verdadeiros coquetéis misturando vários princípios ativos com diferentes categorias agronômicas. A importação destes agrotóxicos, clandestinamente, ocorre porque o agricultor procura por menores preços comparados aos produtos vendidos no Brasil e por venenos, que acreditam ser efetivos para o combate às pragas (Souza et al., 2009).

Porém, a plantação de arroz irrigado vem crescendo cada vez mais no litoral norte por causa da boa produção de arroz. O arroz do litoral norte gaúcho está sendo reconhecido por um produto de alta qualidade, diferenciando-se de outros, pelo alto rendimento de grãos inteiros, translúcidos e vitricidade. O clima quente e úmido, chuvas durante o ano inteiro (Schwarzbold and Schafer, 1984) e ventos úmidos vindos do mar propiciam uma área perfeita para o arroz crescer completo e não secar (Baasch et al., 2010).

1.4.2 Efluentes Industriais

No Litoral norte do Rio Grande do Sul encontram-se apenas algumas indústrias de porte pequeno e médio, porém muitas com fator de potência alto (FEPAM, 2012).

2. OBJETIVOS

Diante de poucas informações sobre o que pode afetar direta ou indiretamente a população de toninha pela poluição ambiental, principalmente por contaminantes vindos de plantações de arroz irrigado e de indústrias, objetivou-se determinar as concentrações de organoclorados (PCBs, DDTs, HCB, β HCH, γ HCH (lindano), heptacloro, heptacloro epóxido, dieldrin e mirex) em amostras de toninhas encontradas encalhadas ou acidentalmente capturadas no Litoral Norte do Rio Grande do Sul, juntamente com os objetivos específicos:

- Determinar a concentração dos organoclorados na gordura da toninha;
- Relacionar os dados obtidos com a dieta e outros aspectos da história de vida;
- Realizar análise temporal das concentrações de contaminantes presentes nas amostras das toninhas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Área de Estudo

A área de estudo onde se coletou animais encalhados foi o litoral médio leste e norte do Rio Grande do Sul, entre a barra do Rio Mampituba, em Torres (litoral norte), e a barra da Lagoa do Peixe, em Mostardas (litoral médio leste) (Fig. 1).

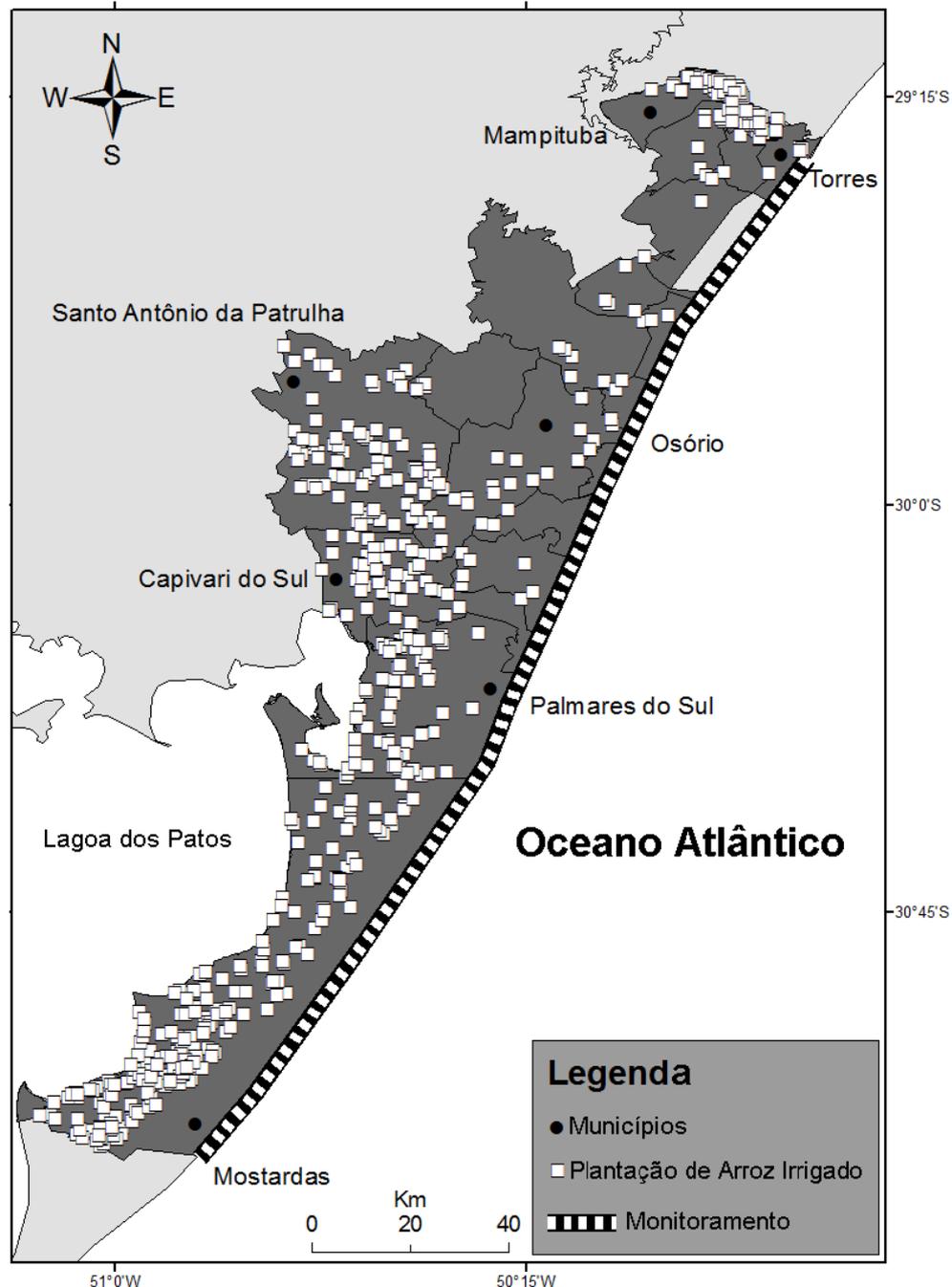


Figura 1 – Distribuição de plantação de arroz irrigado em 17 Municípios e área de monitoramento sistemático onde são coletados mamíferos marinhos encalhados na costa do litoral norte do Rio Grande do Sul, Brasil. Fonte: GEOFEPAM – Construção do mapa: Karina B. Amaral

O estudo foi realizado na região costeira do litoral médio leste e norte do Rio Grande do Sul (Fig. 2). Após a área de interface com o mar, segue uma área composta por barreiras de dunas, banhados e uma série de aproximadamente, 61 lagoas e lagunas litorâneas que possuem características peculiares e torna o litoral norte gaúcho especial pela grande riqueza de ecossistemas (Calliari, 2005; Fujimoto et al., 2006; Schwarzbald and Schafer, 1984).



Figura 2 – Monitoramento sistemático de praia no litoral norte do RS, Brasil. Foto: GEMARS

Algumas lagoas, lagunas e vários arroios e riachos desembocam suas águas no mar: Arroio Chuí, Lagoa dos Patos, Laguna de Tramandaí e Rio Mampituba (Calliari, 2005; Fujimoto et al., 2006) sendo que estas sofrem o processo de mistura de águas continentais com as do mar. Outras lagoas são drenadas apenas por águas que deságuam das escarpas da Serra Geral e possuem ligações entre si (Schwarzbald and Schafer, 1984). Além disso, por esta região ser de planície costeira e de predomínio de depósitos lagunares e fluviais (Lissner and Gruber, 2009) possui plantações de arroz irrigado em toda área do litoral médio leste e norte do Rio Grande do Sul.

3.2 Amostragem

Foram analisadas amostras de gordura de 16 machos e 12 fêmeas de *Pontoporia blainvillei* coletadas entre os anos de 1991 até 2011. Os indivíduos de toninhas que foram utilizados neste estudo são provenientes de capturas acidentais em redes de pesca e de encalhes na costa do litoral médio leste e norte do Rio Grande do Sul (Brasil), coletados durante os monitoramentos sistemáticos realizados pelo Grupo de Estudos de Mamíferos Aquáticos do Rio Grande do Sul (GEMARS) (Fig. 2). Para conseguir amostras de indivíduos de toninhas encalhados recentemente, foram realizadas duas saídas de campo nos meses de novembro de 2010 e abril de 2011 (Fig. 3). O monitoramento foi realizado na beira da praia de Kombi com reboque, percorrendo uma distância de 104 km entre as praias de Mostardas e Quintão, juntamente com mais seis pesquisadores em busca de animais encalhados. Durante o monitoramento foram coletados seis indivíduos de toninhas (Fig. 4), sendo um deles filhote e em bom estado de conservação. A identificação e medidas dos mamíferos marinhos seguiram o protocolo padrão (MAMMALOGISTS, 1961), em seguida foram sexados e fotografados.



Figura 3 – Monitoramento entre as praias de Mostardas e Quintão na procura de toninhas e de outros mamíferos marinhos encalhados.

O material coletado para o uso de análise de contaminação é colhido das carcaças dos espécimes de toninha que estão em bom estado de conservação (para não haver comprometimento nas análises) e de espécimes que encalham e morrem em redes de atividades pesqueiras (Fig. 4). Diante disso, para garantir a qualidade das análises procurou-se utilizar apenas carcaças com estado de conservação de Geraci 2 ou 3 (Geraci and Lounsbury, 1993), onde possuem a camada de gordura bem fresca e que ainda não estaria em fase de decomposição que poderia comprometer o andamento do projeto. Logo após, o material coletado foi armazenado em papel alumínio congelando a -20°C (Fig. 5).

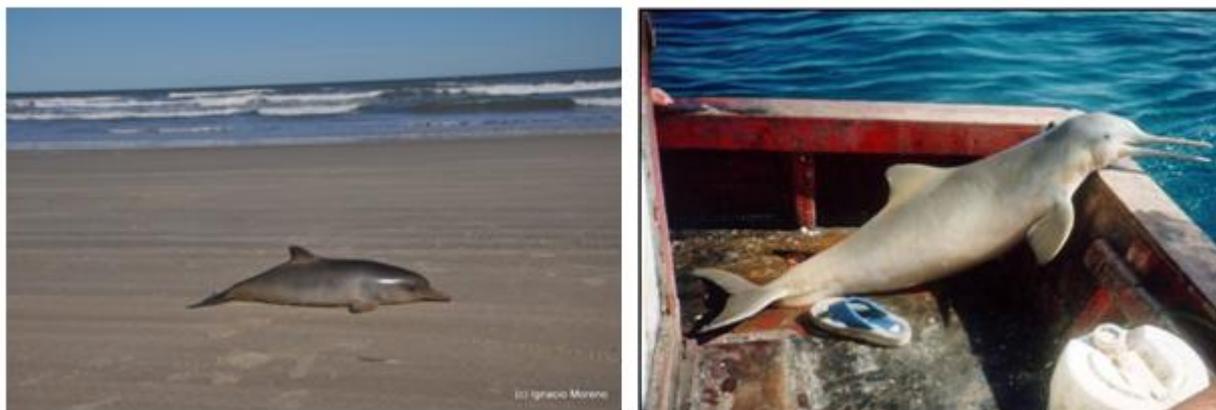


Figura 4 – Encalhe e captura acidental por atividades pesqueiras de toninhas, ocorrido no litoral norte do Rio Grande do Sul, Brasil. Foto: Ignacio B. Moreno

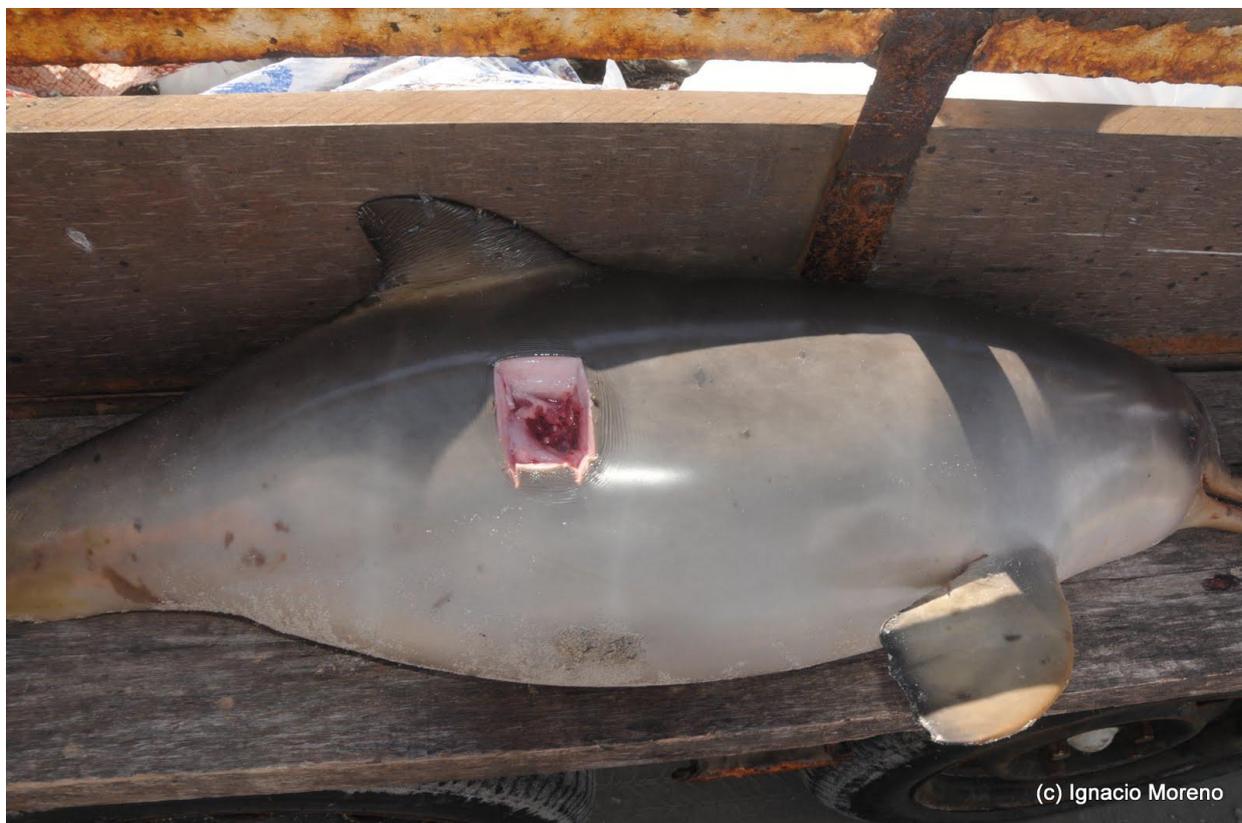


Figura 5 – Exemplar de toninha com tecido gorduroso exposto indicando de onde foi retirado o *blubber* para posterior análise de contaminantes.

As medidas de maturidade sexual da toninha foram consideradas a partir dos trabalhos de (Caon et al., 2007; Danilewicz, 2000). Foram considerados machos imaturos (jovens) indivíduos com comprimento total (CT) 107,5-127,5 cm e maduros (indivíduos aptos para reprodução) com CT a partir de 128 cm. As fêmeas imaturas (jovens) possuem CT de 107,5-137,5 cm e fêmeas maduras (aptas a reproduzir), são aquelas com tamanho superior a 137,5 cm. E por fim, os filhotes são considerados os indivíduos menores que 106 cm de comprimento para ambos os sexos (Tab. IV).

Tabela IV– Informações sobre os exemplares de toninha utilizados neste estudo.

CÓDIGO	ANO	SEXO	MATURIDADE SEXUAL	REGISTRO	CT (cm)
GEMARS 0057	1992	F	Imaturo	Encalhe	126
GEMARS 0076	1993	F	Imaturo	Encalhe	128
GEMARS 0156	1994	M	Maturo	Captura	129,5
GEMARS 0379	1996	M	Imaturo	Captura	121
GEMARS 0518	1998	M	Imaturo	Encalhe	110
GEMARS 0748	2000	F	Maturo	Captura	141
GEMARS 0752	2000	F	Imaturo	Captura	125,5
GEMARS 0814	2002	F	Filhote	Captura	103
GEMARS 0818	2002	M	Maturo	Captura	133
GEMARS 0819	2002	F	Filhote	Captura	106
GEMARS 0828	2002	F	Maturo	Captura	147,5
GEMARS 0914	2002	F	Imaturo	Captura	133,5
GEMARS 1080	2003	M	Imaturo	Captura	123
GEMARS 1158	2003	M	Imaturo	Captura	128
GEMARS 1172	2003	M	Maturo	Captura	136
GEMARS 1168	2004	M	Maturo	Captura	130,4
GEMARS 1170	2004	M	Filhote	Captura	92,5
GEMARS 1204	2004	F	Maturo	Captura	145,5
GEMARS 1234	2005	M	Imaturo	Captura	114,2
GEMARS 1289	2007	M	Maturo	Captura	128,5
GEMARS 1299	2008	M	Imaturo	Captura	117,3
GEMARS 1417	2010	F	Filhote	Encalhe	85,4
GEMARS 1419	2010	M	Imaturo	Encalhe	125
GEMARS 1422	2010	M	-	Encalhe	-
GEMARS 1423	2010	M	Maturo	Encalhe	141
GEMARS 1440	2011	M	Maturo	Encalhe	160
GEMARS 1441	2011	F	Maturo	Encalhe	155
GEMARS 1446	2011	F	Imaturo	Encalhe	121

CT = comprimento total

3.3 Levantamentos de Fontes Poluidoras

Foi realizado levantamento bibliográfico, no litoral norte do Rio Grande do Sul de: tipos de monoculturas ou plantios, localização das áreas de plantação de arroz irrigado, nomes de defensivos agrícolas usados nas plantações, além de indústrias de pequeno porte existentes na região. Este levantamento foi realizado através de visitas aos órgãos competentes, como a FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental), CIT (Centro de Informações Toxicológicas) e pelos sites do IRGA (Instituto Riograndense do Arroz) e da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária).

3.4 Análises Químicas

3.4.1 Procedimento de Extração

Foram analisados, nas amostras das toninhas, os compostos de β -HCH, γ HCH (lindano), mirex, dieldrin, Heptacloro, Heptacloro Epóxido, HCB, *op*-DDT, *pp*-DDT, *pp*-DDE, *pp*-DDD e mix de sete PCBs (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 e PCB 180). A metodologia usada foi a de Santos Andrade, A. (*prelo*), modificada do trabalho descrito anteriormente por (Bordet et al., 2002) que determinou pesticidas em gordura animal. A metodologia empregada para a determinação dos agrotóxicos e PCBs nas amostras de gordura de toninhas, foi previamente desenvolvida e validada pelo LANAGRO-RS do Ministério da Agricultura – Porto Alegre-RS.

O procedimento inicial de preparação de amostras foi selecioná-las e remover apenas a gordura. Em seguida, foram colocadas as amostras de gordura, separadamente, em um frasco de erlemeyer para a fusão. A partir de sua fusão, o conteúdo de gordura derretido, foi transferido para um tubo de ensaio e pesado. Logo após a pesagem adicionou-se 1 ml de hexano para dissolução da gordura, e a seguir, acetonitrila para a realização da partição. Para misturar a gordura com os solventes foi utilizado o vórtex por um minuto, em seguida, as amostras foram deixadas no freezer por 24 horas para ocorrer o processo de separação (gordura X solvente e analitos de interesse). Depois deste período de 24 hs, as amostras foram retiradas do freezer e a fração acetonitrila + analitos, localizadas em tubos de ensaio, foram retiradas com pipeta de Pasteur e transferidas para outros frascos. Após, adicionou-se mais acetonitrila à gordura, agitou-se no vortex por algumas vezes e novamente retornaram ao freezer. Esta etapa de extração foi repetida por três vezes consecutivas. Juntaram-se as três alíquotas de acetonitrila + analitos, e procedeu-se a evaporação do solvente sob fluxo brando de nitrogênio a 35°C e acrescentou-se 1 ml de n-hexano para a reconstituição do analito.

Novamente foi adicionado hexano aos extratos concentrados onde ocorre a extração em fase sólida em cartucho de sílica SPE previamente acondicionada. A seguir procedeu-se a eluição com uma mistura de 20 ml da mistura de n-hexano: EtOAc (99.5:0.5, v/v). O volume do solvente foi reduzido com gás nitrogênio a 35°C, adicionado 1 ml de n-hexano e em seguida os analitos foram analisados em cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons (GC-ECD).

3.4.2 Equipamento

Para quantificar as análises foi usado o Cromatógrafo a Gás com detector de captura de elétrons (GC-ECD), marca Shimadzu, GC-17A, equipado com coluna analítica DB-5 (Hewlett-Packard, USA) (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm). Modo de injeção: *splitless*, temperatura do injetor 250 °C, temperatura do detector 300 °C. Programa de aquecimento da coluna: temperatura inicial de 150 °C, por 2 min., aquecimento até 220 °C a 5 °C/min., aquecimento até 230 °C a 3 °C/min. permanecendo um min., aquecimento até 250 °C a 10 °C/min., permanecendo 2 min., com tempo total de análise de 30 minutos. Gás de arraste: Hidrogênio grau ECD; Gás de make-up: nitrogênio grau ECD. Os dados foram obtidos e processados usando Class-GC-10.

3.4.3 Quantificação

A curva de calibração foi construída usando seis níveis de concentração (calibração externa) (Tab. V), completando com sete PCBs (os congêneres: 28; 52; 101; 118; 138; 153 e 180) e sete compostos de pesticidas organoclorados. Foram escolhidos estes sete congêneres de PCBs (mix de sete PCBs) e dos outros compostos organoclorados para seguir o protocolo do LANAGRO (Ministério da Agricultura) Santos Andrade, A. (*prelo*), onde utilizam os respectivos padrões por serem os mais representativos na região do Rio Grande do Sul.

Tabela V – Composição e concentração das soluções padrão utilizados para a quantificação de organoclorados e PCBs nas amostras de gordura de toninhas.

Padrões	Concentração (μg L ⁻¹)					
	0.5 LMR	0.8 LMR	1.0 LMR	1.5 LMR	1.8 LMR	2.0 LMR
β-HCH	25.5	40.8	51.0	76.5	91.8	102.0
lindano	5.0	8.0	10.0	15.0	18.0	20.0
Mirex	25.5	40.8	51.0	76.5	91.8	102
Dieldrin	50.0	80.0	100.0	150.0	180.0	200.0
HCB	50.0	80.0	100.0	150.0	180.0	200.0
pp-DDE	62.5	100.0	125.0	187.5	225.0	250.0
op-DDT	62.5	100.0	125.0	187.5	225.0	250.0
pp-DDT	62.5	100.0	125.0	187.5	225.0	250.0
pp-DDD	62.5	100.0	125.0	187.5	225.0	250.0
Heptacloro	25.0	40.0	50.0	75.0	90.0	100.0
H. epoxido	25.0	40.0	50.0	75.0	90.0	100.0
PCBs mix	7.14	11.43	14.29	21.43	25.72	28.57

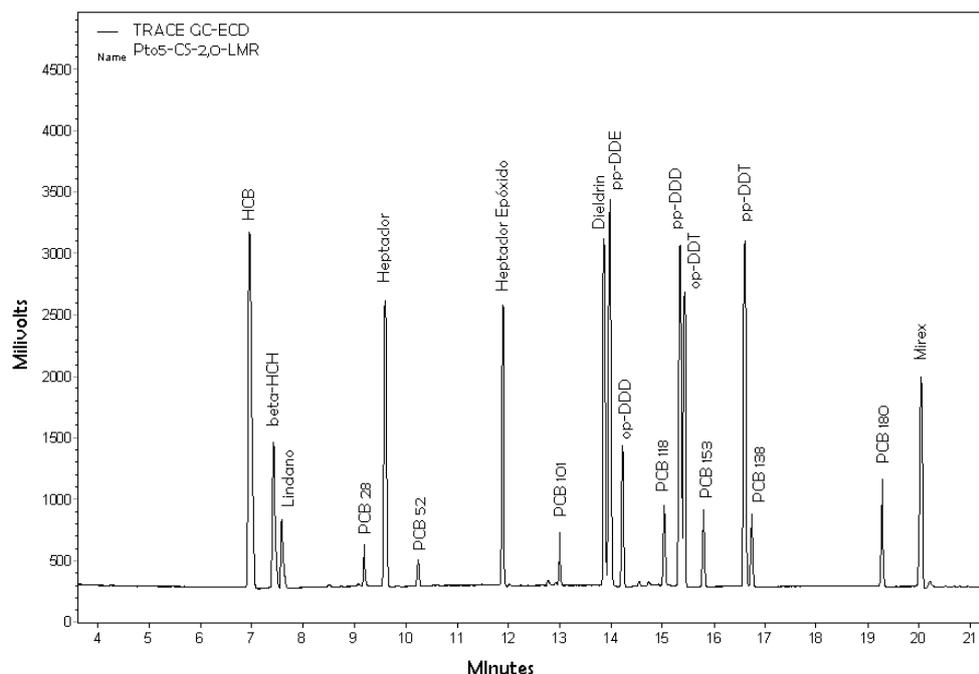


Figura 6 - Cromatograma da solução padrão de organoclorados

Calculou-se o Coeficiente de partição (K_{ow}), dos sete congêneres de PCB, a partir do $\text{Log } K_{ow}$, retirado de Buckman et al. (2006) (tab. VI). Verificou-se, que o PCB 28 possui o $\text{Log } K_{ow}$ 5,67 e o PCB 52 com $\text{Log } K_{ow}$ 5,84 com baixa lipofilicidade.

Tabela VI – Mix de sete PCBs com nomenclatura (IUPAC) e medidas de lipofilicidade

PCB _s	IUPAC	Log k_{ow}	k_{ow}
28	2,4,4'-Trichlorobiphenyl	5,67	1×10^5
52	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	5,84	9×10^5
101	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	6,38	9×10^6
118	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	6,74	7×10^6
138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	6,83	7×10^6
153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	6,92	7×10^6
180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	7,44	3×10^7

IUPAC = *International Union of Pure and Applied Chemistry*

3.5 Análise Estatística

Os dados obtidos de algumas análises foram padronizados em log_{10} e rodadas no programa software Biostat 5.0. Geralmente, resultados deste tipo de análise são irregulares apresentando concentrações altas ou baixas demais e, por isso é aconselhável usar testes não paramétricos (O'Shea, 1999). Foi utilizado o teste Shapiro-Wilk para testar a normalidade das variáveis e, posteriormente, o Teste "t" para variáveis paramétricas e o Mann-Whitney U para não-paramétricas. Verificou-se a correlação entre a modificação temporal com o aumento ou diminuição de cada organoclorado no ambiente, através do programa PASW e correlação de Spearman.

Os dados pertencentes a esta dissertação foram omitidos pelos autores e estarão disponíveis em uma futura publicação.

4. RESULTADOS

4.1 AMOSTRAGEM

Foram analisados e quantificados oito compostos organoclorados com seus metabólitos em 28 amostras de gordura de toninhas encontradas encalhadas ou acidentalmente capturadas no litoral norte do Rio Grande do Sul (Tab. VII).

Tabela VII- Concentrações (ng.g⁻¹ lipídios) de organoclorados em amostras de gordura de toninha coletadas entre 1992 a 2011.

REGISTRO	HCB	β-HCH	γ-HCH	Hepta	Dieldrin	Mirex	∑DDT	∑PCB
GEMARS 0057								
GEMARS 0076								
GEMARS 0156								
GEMARS 0379								
GEMARS 0518								
GEMARS 0748								
GEMARS 0752								
GEMARS 0814								
GEMARS 0818								
GEMARS 0819								
GEMARS 0828								
GEMARS 0914								
GEMARS 1080								
GEMARS 1158								
GEMARS 1172								
GEMARS 1168								
GEMARS 1170								
GEMARS 1204								
GEMARS 1234								
GEMARS 1289								
GEMARS 1299								
GEMARS 1417								
GEMARS 1419								
GEMARS 1422								
GEMARS 1423								
GEMARS 1440								
GEMARS 1441								
GEMARS 1446								

Hepta.= Heptacloro + Heptacloro Epóxido; n.d = não detectado

4.2 ANÁLISE QUANTITATIVA DE ORGANOCORADOS

Das 28 amostras analisadas apenas em duas foi detectado somente um tipo de poluente: GEMARS 0828 apresentou o composto PCB 28 e a amostra GEMARS 1234 o composto pp-DDT. Todas as outras amostras analisadas (n=26) apresentaram a contaminação por organoclorados, e os compostos mais representativos foram Σ DDTs e Σ PCBs, (Fig. 7). Na análise quantitativa, a frequência relativa da Σ DDT foi de 26,25% e a Σ PCB de 47,39%, sendo que, a frequência do restante dos contaminantes foi inferior a 7%.

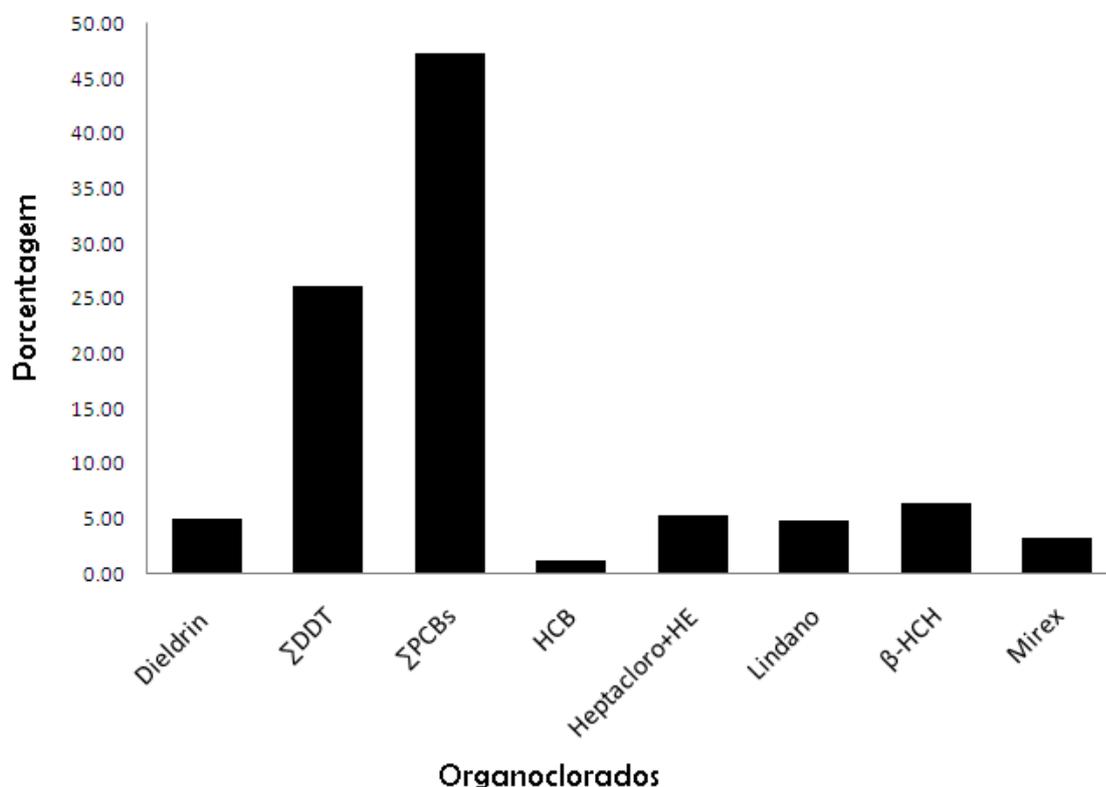


Figura 7 – Frequência relativa quantitativa de nove compostos organoclorados analisados em 28 exemplares de toninhas que foram coletados no litoral norte do Rio Grande do Sul

4.3 CAPTURA X ENCALHE

Comparou-se a concentração de cada poluente entre os animais encontrados encalhados e os exemplares capturados acidentalmente pela atividade pesqueira não apresentando diferença significativa ($p > 0,05$), e dessa forma, todos os exemplares foram tratados como uma única unidade amostral (Tab. VIII).

Tabela VIII– Valores máximos e mínimos, mediana e p-valor das variáveis captura X enalhe de cada poluente analisado.

Compostos	Mínimo	Máximo	Mediana	p-valor Mann Whitney
				Captura X Enalhe
HCB				
β-HCH				
Lindano				
Heptacloro+ H. Epóxido				
Dieldrin				
Mirex				
ΣDDTs*				
ΣPCBs				

*Foi usado o teste-t e calculou-se a média; n.d = não detectado

4.4 MACHOS E FÊMEAS

Verificaram-se possíveis diferenças na concentração dos compostos ΣDDT e ΣPCBs entre machos (=16) e fêmeas (=12), no entanto, não se observou diferença significativa. Calculou-se também a frequência relativa quantitativa, de todos os contaminantes nas fêmeas e machos das toninhas (Fig. 8).

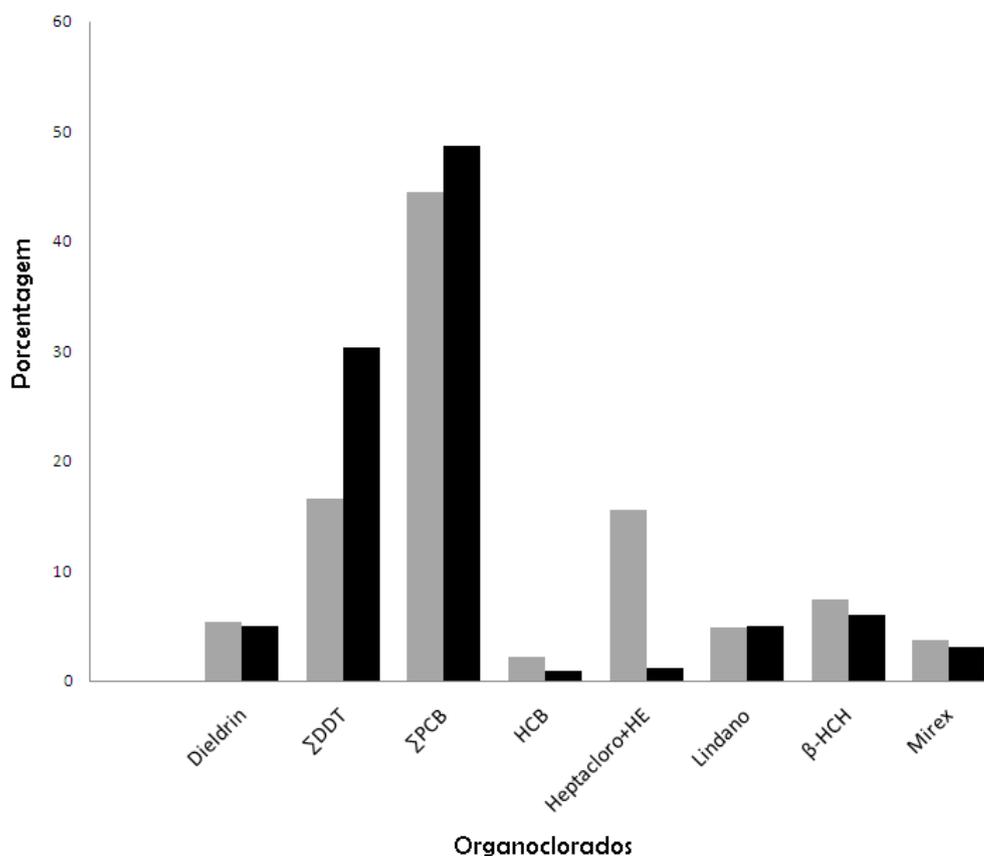


Figura 8 – Frequência relativa quantitativa de organoclorados analisados em exemplares de fêmeas (cor cinza) e machos (cor preta) de *P. blainvillei* coletadas no litoral norte do Rio Grande do Sul

Na análise mostrou que Σ PCB foi o poluente mais representativo, com uma frequência de 44,48% nas fêmeas e 48,60% nos machos, seguida da Σ DDT, com 16,52% nas fêmeas e 30,28% nos machos. A ordem decrescente de contaminação foi: Σ PCB > Σ DDT > Hepatcloro > β HCH > Dieldrin > Lindano > Mirex > HCB.

Calculou-se a frequência relativa da Σ DDT e Σ PCB de acordo com a maturidade sexual dos machos e fêmeas (maturados e imaturos) de *P. blainvillei*. O resultado foi bastante representativo para os machos maturados com 71,12% da Σ DDT e 52,20% da Σ PCB (Figs. 9 e 10).

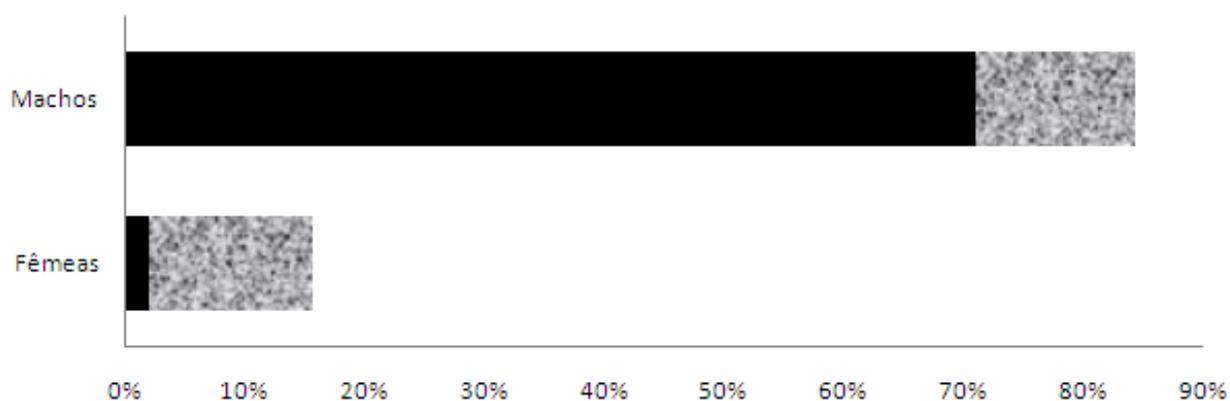


Figura 9 – Frequência relativa de DDT em exemplares de machos e fêmeas, maturados (cor preta) e imaturos (cor cinza), de *p. blainvillei* coletados no litoral norte do Rio Grande do Sul

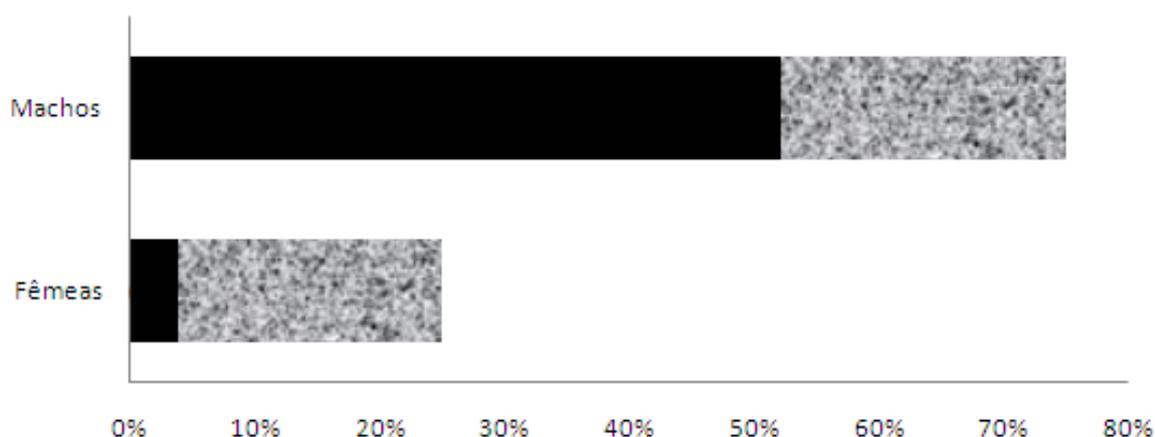


Figura 10 – Frequência relativa de PCB em exemplares de machos e fêmeas maturados (cor preta) e imaturos (cor cinza), de *P. blainvillei* coletados no litoral norte do Rio Grande do Sul

4.5 ANÁLISE TEMPORAL

As medidas de organoclorado não apresentaram distribuição normal, sendo todas as formas de normalização ineficazes. Sendo assim, optou-se por usar a Correlação de Spearman (Tab. IX e Fig. 11). As concentrações de organoclorados medidos antes e depois do ano de 2009, não apresentaram diferença significativa, entretanto, o composto lindano ficou “boderline” (Tab. X).

Tabela IX – Coeficiente de Correlação das concentrações de organoclorados analisados neste estudo

	ANO	Soma_DDT	Soma_PCB	Dieldrin	HCB	Lindano	beta-HCH	Soma_Hepta	Mirex
Coef. de Correlação	1								
Sig. (2-tailed)									
N	28								

* Correlação é significativa ao nível de 0,05 (2-tailed)

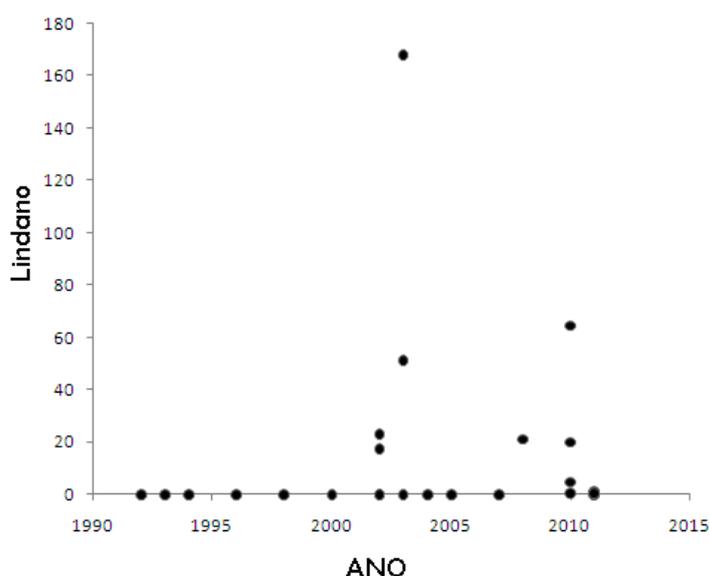


Figura 11 – Composto lindano medido em 28 exemplares de *P. blainvillei* (cor preta) coletadas entre 1992 até 2011, no litoral norte do Rio Grande do Sul

Tabela X – Valores de p-valor das variáveis de organoclorados detectados em amostras de toninhas coletadas após o ano de 2009 no litoral norte do Rio Grande do Sul

	Soma_DDT	Soma_PCB	Dieldrin	HCB	Lindano	beta-HCH	Soma_Hepta	Mirex
Mann-Whitney U								
Wilcoxon W								
Z								
Asymp. Sig. (2-tailed)								
Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]								

4.6 ANÁLISES DE DDT E METABÓLITOS

Na frequência relativa da concentração de DDT e seus metabólitos, verificou-se que todos os análogos foram mais representativos nos machos, se destacando o análogo pp-DDE com 52,11% (Fig. 12). Entre machos e fêmeas o análogo pp-DDT foi o que mais se destacou, com 90,07% presente nos machos (Fig. 13). A ordem decrescente da concentração de DDTs e seus metabólitos nas amostras foram semelhantes, tanto nas fêmeas quanto nos machos: pp-DDE > pp-DDT > pp-DDD > op-DDT.

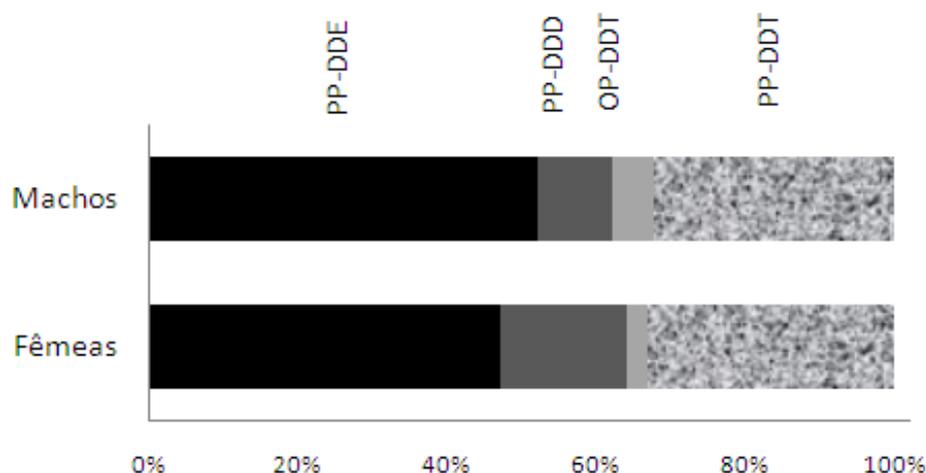


Figura 12– Frequência Relativa de DDT, pp-DDT, op-DDT, pp-DDD, pp-DDE medidas em 16 machos e 12 fêmeas de *P. blainvillei* coletadas no litoral norte do Rio Grande do Sul

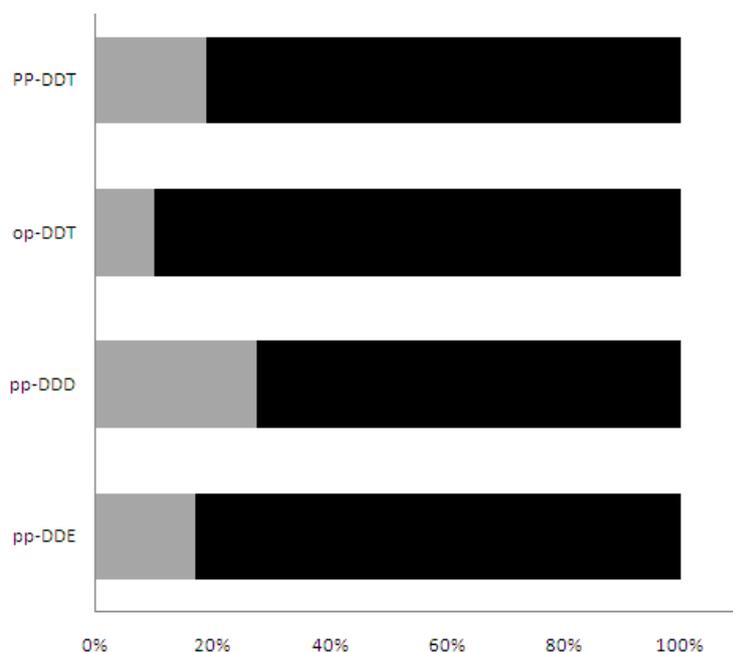


Figura 13 – Frequência Relativa de pp-DDT, op-DDT, pp-DDD e pp-DDE analisados entre fêmeas (cor cinza) e machos (cor preta) de *P. blainvillei* coletados no litoral norte do Rio Grande do Sul.

4.7 ANÁLISES DE PCB E CONGÊNERES

Na análise de frequência relativa das bifenilas, o PCB 28 foi o mais representativo para os machos, com 54,35%, seguido de PCB 52 para as fêmeas com 34,72%. A ordem decrescente de contaminação dos PCBs nas amostras foi diferente entre as fêmeas e machos: fêmeas PCB 52 > PCB 28 > PCB 180 > 138 > 153 > 101 > 118; machos PCB 28 > 138 > 153 > 180 > 118 > 101 > 52 (Figs. 14 e 15).

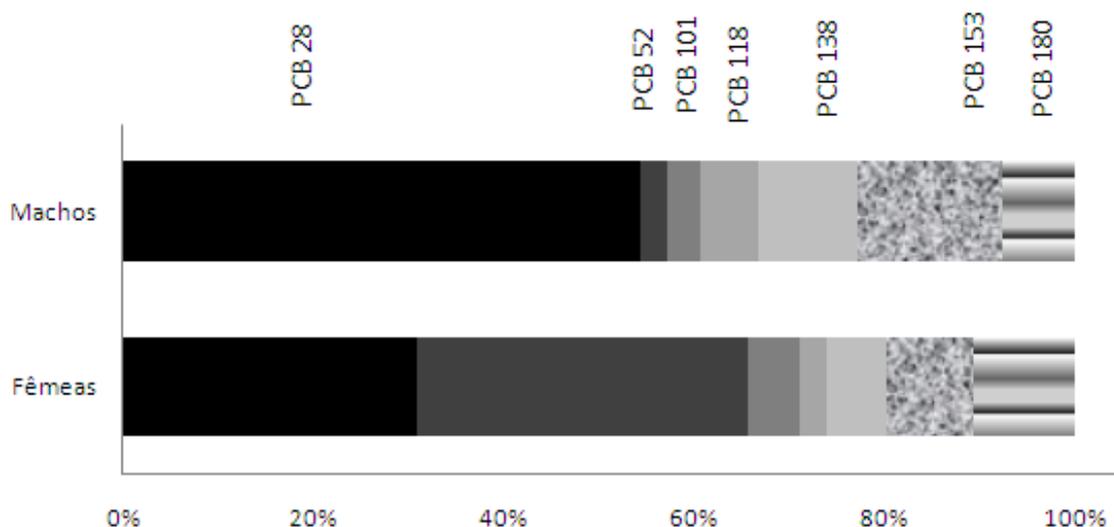


Figura 14 – Frequência Relativa de análises de sete congêneres de PCBs medidas em exemplares de 16 machos e 12 fêmeas de *P. blainvillei* coletados no litoral norte do Rio Grande do Sul.

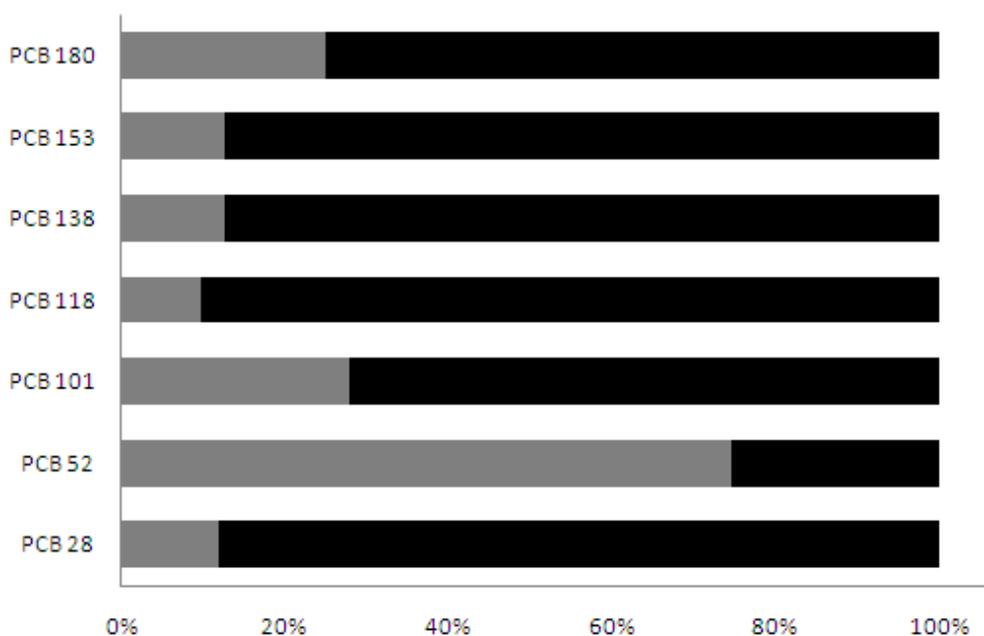


Figura 15 – Frequência Relativa de sete congêneres de PCBs analisados entre fêmeas (cor cinza) e machos (cor preta) de *P. blainvillei* coletadas no litoral norte do Rio Grande do Sul.

4.8 LEVANTAMENTO DE FONTES POLUIDORAS

Para poder entender as principais fontes de contaminantes que são lançados no litoral do Rio Grande do Sul, calculou-se a frequência relativa dos hectares das plantações de arroz irrigado que potencialmente utilizam defensivos agrícolas na produção. Os resultados mais representativos são: Mostardas com 34,91%, seguido de Palmares do Sul 18,60%, Santo Antônio da Patrulha 17,40%, Osório 13,64% e Capivari do Sul 9,36% (Tab. XI). Além de calcular a frequência, mapeou-se o cultivo de arroz destas regiões (Fig. 1) (GEOFEPAM in litt).

Tabela XI – Municípios do Litoral norte do Rio Grande do Sul com número de plantações de arroz irrigado e hectares (%)

MUNICÍPIO	NÚMERO DE PLANTAÇÕES	HECTARES (%)
Balneário Pinhal	01	0,14%
Capão da Canoa	04	0,37%
Capivari do Sul	57	9,36%
Caraa	06	0,07%
Cidreira	06	1,89%
Dom Pedro de Alcântara	09	0,27%
Imbé	01	0,14%
Mampituba	38	0,36%
Maquiné	06	0,23%
Morrinhos do Sul	09	0,11%
Mostardas	235	34,91%
Osório	39	13,64%
Palmares do Sul	90	18,60%
Santo Antônio da Patrulha	118	17,40%
Terra de Areia	06	0,09%
Torres	128	1,37%
Tramandaí	01	0,45%
Três Cachoeiras	06	0,13%
Xangri-lá	06	0,44%

Fez-se levantamento de outros cultivos, localizados no Litoral norte. Além de arroz o litoral norte possui pequenos cultivos de: abacaxi, alface, cana-de-açúcar, banana, beringela, beterraba, cenoura, chuchu, couver-flor, feijão, feijão-vagem, fumo, milho, morango, pepino, rabanete, repolho, soja, tomate e uva (Agrotóxicos, 2008).

Além disso, pesquisaram-se tipos de defensivos agrícolas utilizados, atualmente, por agricultores em monoculturas. Nos registros encontrados, continha os seguintes agrotóxicos: Acefato, Alfa-cipermetrina, Clorpirifós, Deltametrina, Dicloreto de paraquate, Difenoconazol, Diurom, Fenvalerate, Fluazifop-P-butílico, Glifosato, Imazetapir, Lambda-cialotrina, Linurom,

Mancozebe, Parationa-metílica e Paraquate (Agrotóxicos, 2008). Outros dados relevantes, compilados de Nicolella (2010), são registros de casos de exposição humana ocorridos em 2008 com organoclorados (BHC, DDT, DICOFOL, ENDOSULFAM) e outros produtos químicos. Além disso, pesquisaram-se agrotóxicos que eram usados em anos anteriores (tab. XII).

Tabela XII – Aplicação de agrotóxico em monoculturas de arroz no Litoral norte do RS em 1981.

PRAGA	AGROTÓXICO	DOŠAGEM
Percevejo do arroz: <i>Oebalus poecilus</i>	Dimetoato CE 50 Monocrotofos CE 60 Metilparation CE 60 Propoxur CE 20	0,5 l / ha 06 l/ha 0,6 l/ha 2,5 l / ha
Percevejo grande do arroz: <i>Tibraca limbativentris</i>	Dimetoato CE 50 Monocrotofos CE 60 Metilparation CE 60 Propoxur CE 20	
Lagarta da Folha de arroz:	<i>Spodoptera frugiperda</i> Canfeclor CE 65 Carbaril PM 85 Triclorfom OS 80 Carbaril 6,5% pó Canfeclor 20%	2L/ha 1kg/ha 1,25Kg/ha 15 a 20kg/ha 15 a 20kg/ha
Bicheira da raiz: <i>Oryzophagus oryzae</i> Tratamento da semente	Aldrin PM 40 Carbofuran PM 50	300 a 400g/60Kg de semente 320g/60 kg de semente
No surgimento da praga	Carbaril 7,5 pó Carbaril PM 85 Canfeclor CE 65	15 a 20 kg/ha 1 kg/há 2L/ha
Pão de galinha: <i>Eutheola humilis</i> Aplicação de inseticidas no sulco	Metilparation CE 60 Aldrin 2,5 pó Clordano 5 pó	0,63 L/ha 3g/ metro linear 3 a 4 g/ metro linear
Tratamento de sementes	Aldrin 0 kg PM 40	300g/ saco de 50kg
Aplicação na lavoura, na quantidade de água necessária para 1 hectare	Confecclor CE 65	2L/ha

Versão preliminar - Por favor, a citação só após a aceitação prévia do autor.

5. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Os organoclorados ou químicos sintéticos, são produtos altamente persistentes no ambiente, assim como em muitos organismos que habitam lugares que estejam contaminados. No presente estudo, observou-se a presença dos compostos organoclorados em todos os exemplares de *Pontoporia blainvillei* analisados, mesmo que em pequenas concentrações. Assim como, em muitos outros trabalhos realizados com mamíferos marinhos (Aguilar et al., 1999; Alava et al., 2009; O'Shea et al., 1980; Troisi et al., 2001).

Os compostos DDT e PCB foram os compostos mais representativos entre os organoclorados estudados, no entanto as concentrações foram inferiores às verificadas em outros estudos (Tab. XIII). Entretanto, foram medidos somente sete congêneres de PCBs neste estudo.

Tabela XIII - Valores máximos e mínimos de concentrações de Σ DDTs e Σ PCBs (ng g^{-1} lipídios) em diferentes espécies.

Espécie/Ano	Área	N	Σ DDT	Σ PCB	Referência
			Mín - Máx	Mín - Máx	
<i>Pontoporia blainvillei</i>					
1991-2011	RS, Brasil	28			Este estudo ¹
-	SP e PA, Brasil	10	264 - 5811	909 - 5.849	Lailson-Brito et al, 2011 ²
2004-2007	SP, Brasil	55	330 - 42190	110 - 7.190	Alonso, 2008 ³
1994-2004	RS, Brasil	26	219 - 3447	1135 - 10.555	Leonel et al, 2010 ⁴
1999-2000	SP, Brasil	05	790- 2880	1290 - 6.140	Yogui, 2002 ²
<i>Tursiops truncatus</i>					
2000-2001	Florida, EUA	47	não realizado	150 - 8.600	Wells et al, 2005 ⁵
<i>Delphinapterus leucas</i>					
1987-1990	Rio St. Lawrence, Canadá	36	3590-389000	8330 - 412000	Muir et al, 1996 ⁶

¹PCBs=(7 congêneres); ²PCBs = (27 congêneres); ³PCBs = (51 congêneres); ⁴PCBs = (21 congêneres); ⁵ PCBs = (22 congêneres); ⁶ PCBs = (74 congêneres); N = número de exemplares; n.d = não detectado

As concentrações de organoclorados não difere estatisticamente entre machos e fêmeas semelhante ao trabalho feito por Leonel et al. (2010).

A frequência relativa dos compostos Σ DDT e Σ PCB mostraram ser mais representativos para os indivíduos machos maduros, (Figs. 9 e 10), porém alguns desses valores são de machos que recentemente alcançaram a maturidade. Este resultado aponta indivíduos adultos com concentrações baixas, como se na medida em que amadurecem diminuem a carga de poluente. Este resultado contradiz Aguilar et al. (1999) que descreve o processo de bioacumulação de contaminantes organoclorados em cetáceos. Segundo o autor, na medida

em que um cetáceo cresce e aumenta o tamanho corporal vai bioacumulando o organoclorado na gordura ao longo do tempo.

As concentrações verificadas para os quatro filhotes (G0814, G0819, G170 e G1417), juntamente com outro indivíduo sem CT (G1422), estão discriminadas nas figs. 7 e 8 e tab. IV e VII.

Neste estudo, procederam-se análises em amostras obtidas tanto de animais capturados acidentalmente durante as atividades pesqueiras de média escala (Moreno et al., 2009) quanto animais encontrados encalhados na praia. Entretanto, os animais encontrados encalhados, geralmente são indivíduos com incidência de doenças, alterações no estado fisiológico ou nutricional e, por isso, não deveriam ser utilizados como bons indicadores para representar uma população da espécie em estudo (Aguilar et al., 1999). No entanto, sabe-se que muitos das toninhas encontradas encalhadas no Rio Grande do Sul são provenientes da captura acidental (Kinas et al., 2002), e, provavelmente são indivíduos saudáveis que morreram enredados.

Os resultados obtidos neste estudo apontaram a presença de todos os compostos organoclorados analisados, na maioria dos exemplares das toninhas, com exceção de duas amostras GEMARS 1234 e GEMARS 0828 que apresentaram apenas um composto em cada exemplar (Tab. VII). O exemplar G0828 era uma fêmea lactante e foi detectada apenas apresentava o composto PCB 28 (Figs. 7 e 8). Esta fêmea, provavelmente deveria conter outros compostos de organoclorados e que foram passados ao recém nascido através da placenta e amamentação (Aguilar et al., 1999) diminuindo sua carga. As concentrações dos demais compostos, nos 28 exemplares, foram semelhantes aos trabalhos realizados com a mesma espécie, em Rio Grande, São Paulo e Paraná (Alonso, 2008; Lailson_Brito et al., 2011; Leonel et al., 2010; Yogui, 2002) sendo os compostos dieldrin, heptacloro, β -HCH e γ -HCH, HCB e mirex com valores mínimos detectados.

Na relação entre concentração e o uso de agrotóxicos foi estimado o término de seu uso dos agrotóxicos entre os anos de 1991 até 2011, corroborando o período da em todo o território brasileiro. A maioria dos compostos organoclorados analisados, neste estudo, não apresentou índices significativos, com exceção do composto lindano (Tab. IX) o qual ao passar dos anos o uso vem aumentando significativamente (Tab. X e Fig. 11).

O composto heptacloro epóxido ao ser comparado com os dados de Alonso (2008); Leonel (2010) e O'Shea (1980) mostrou ser mais representativo nas concentrações de algumas amostras deste estudo, principalmente na amostra GEMARS 0914 (concentração de 222,21 $\mu\text{g.g}^{-1}$), além do trabalho feito por Leonel et al. (2010) em Rio Grande, RS, que analisaram juntamente com o composto heptacloro, outros tipos de clordano.

Calculou-se também a frequência relativa da concentração de quatro metabólitos de DDT (pp-DDT, op-DDT, pp-DDD e pp-DDE) e não houve diferença significativa. O composto DDE foi o mais representativo em todas as amostras, assim como em todos os trabalhos anteriormente citados (Fig. 12) (Alonso, 2008; Lailson_Brito et al., 2011; Leonel et al., 2010; O'Shea et al., 1980). Contudo, somente o trabalho de Lailson_Brito et al. (2011) determinou quatro metabólitos de DDT semelhante ao presente estudo. Comparou-se a concentração destes quatro metabólitos entre machos e fêmeas e verificou-se que todos são representativos nos exemplares dos machos, em aproximadamente 80% de frequência (Fig. 13). Em acréscimo, fez-se o cálculo $DDE/\sum DDT$ para prever o momento em que ocorreu a entrada do composto DDT no ambiente. No cálculo (0,51) mostra que, possivelmente não existe o uso destes compostos organoclorados no momento atual, no entanto sua utilização é recente (Aguilar, 1984). Este resultado pode também ter sido oriundo da bioacumulação de matérias particuladas, de pequenos organismos na água, do sedimento ou partículas vindas da atmosfera (Aguilar, 1984). Além de que podem ser compostos organoclorados vindos de regiões quentes que se estabilizam em águas frias no Sul (Ottar, 1981). O alto valor das concentrações de DDE comparados com os valores baixos de DDT foi semelhante em vários outros trabalhos (Alonso, 2008; Kajiwara et al., 2004; Lailson_Brito et al., 2011; Leonel et al., 2010; Yogui, 2002; Yogui et al., 2010).

Comparou-se a frequência relativa das concentrações de sete congêneres de PCBs (28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) em machos e fêmeas de toninhas (Fig. 14) e entre os sexos (Fig. 15). A partir deste resultado, calculou-se o $\log K_{ow}$, que é o Coeficiente de partição octanol-água (Tab. VI). Este Coeficiente mede a lipofilicidade de um determinado composto relacionando-o com o meio, bem como sua absorção e o seu transporte (Meadows et al., 1998). Esta medida é realizada porque a concentração de PCBs na água pode ser imprecisa, devido à sua formação de agregados moleculares no meio em que está inserido. O resultado apontou que o PCB 28 e 52 possuem menor afinidade com a gordura, comparado aos outros congêneres de PCBs analisados. Isso significa que estes PCBs mais representativos não estão na gordura apenas por afinidade, e sim, porque estão mais disponíveis no ambiente. Com isso, este resultado diferenciou-se dos trabalhos realizados no Estado de São Paulo (Alonso, 2008; Lailson_Brito et al., 2011), que apontou os congêneres, 138 e 153, ser os mais representativos. A partir da razão $\sum DDT/\sum PCB$, encontrou-se 0,5 e pela análise das concentrações, o resultado apresenta uma forte influência de produtos industrializados na região. Semelhante a este trabalho em outras referências citadas (Alonso, 2008; Leonel et al., 2010; Yogui, 2002), também encontraram o mesmo resultado, predominando os valores de produção industrial, porém com congêneres predominantes diferentes. Provavelmente, ainda ocorra o uso de transformadores ou outro equipamento que utiliza o fluido armazenado de PCB.

Portanto, a partir da diferença dos resultados obtidos de metabólitos de PCBs entre as toninhas do litoral norte e das populações do litoral sul do Rio Grande do Sul, Rio de Janeiro, Paraná e São Paulo possibilita a distinção da população bem como um ambiente propício para sua conservação. Juntamente com outros fatores como dieta, alta taxa metabólica e, possivelmente temperatura da água. A dieta da toninha do litoral norte possui um diferencial pelo tipo de presa disponível no ambiente que ela consome, e provavelmente acaba atuando na formação de um distinto *blubber* (Basso, 2005; Caon, 2002; Iverson, 2002).

Além disso, segundo Kajiwara e colaboradores, a *P. blainvillei* possui alta capacidade de decompor ou transformar o composto clordano (organoclorado) (Kajiwara et al., 2004). Apesar de haver algumas controvérsias sobre mamíferos marinhos ou pequenos cetáceos possuírem alta capacidade de metabolizar, e como consequência, dificuldade para eliminar ou excretar organoclorados do seu corpo (Elsner, 1999; Tanabe et al., 1988). Algumas espécies de mamíferos marinhos parecem ser capazes de baixar ou aumentar o metabolismo de acordo com a necessidade ou em condições inusitadas, como o mergulho em grandes profundidades, além de propiciar uma adaptação a mudanças extremas de temperatura no ambiente (Elsner, 1999), consequentemente isso poderia auxiliar na eliminação de contaminantes no organismo. Isso foi evidenciado em jovens de focas-do-porto (*Phoca vitulina*), que conseguem tolerar ambientes muito frios por causa da alta taxa metabólica. Além de outras espécies que, provavelmente aumentam a produção de calor por meio de termogênese, originado de depósitos de gordura marrom para determinados órgãos (Elsner, 1999). Entretanto, até o momento existe um único mamífero marinho, o urso polar (*Ursus maritimus*), que possui a capacidade de metabolizar certos organoclorados (Norstrom et al., 1998). Além disso, existe outro relato de mamífero marinho macho, baleia-minke (*Balaenoptera acutorostrata*) que habita o hemisfério sul, da qual ocorreu a diminuição da concentração de compostos organoclorados assim que chegou à fase de maturo (Tanabe et al., 1984). Segundo o autor, esta condição pode estar ligada a sua dieta. Então, haveria a possibilidade de a toninha possuir uma alta taxa metabólica, ainda mais por ser uma espécie oportunista, da qual possui uma variedade de presas consideráveis em sua dieta (Basso, 2005) e, provavelmente por habitar ambientes com uma acentuada sazonalidade na temperatura da água que vai de 16°C até 26°C (Danilewicz, 2003). Além de que o litoral do Rio Grande do Sul é banhado por duas Correntes marinhas: a Corrente do Brasil e a Corrente das Malvinas que trazem águas quentes e frias, respectivamente (Piola and Matano, 2001; Seeliger et al., 1998). Portanto, a toninha poderia perfeitamente possuir alta taxa metabólica e, consequentemente, ter a capacidade de metabolizar outros contaminantes além de clordano (Kajiwara et al., 2004), com maior eficiência.

Comparamos também os dados obtidos com outros dois trabalhos realizados com o *Tursiops truncatus* (Wells et al., 2005) e com *Delphinapterus leucas* (Pallas, 1776) (Muir et al., 1996) (Tab. XIII). Estas espécies que habitam as respectivas áreas recebem fortes descargas de contaminantes, por isso, servem como um parâmetro para o Rio Grande do Sul, que no momento, aparentemente, ainda não recebe tantas descargas industriais. Além do uso de defensivos agrícolas para as plantações de arroz o glifosato (organofosforado) (Nicolella, 2010) que é permitido o seu uso pela ANVISA e segundo (Manahan, 2003), é menos nocivo comparado aos organoclorados, pela facilidade de ser metabolizado e não ser lipofílico, apesar de não haver nenhum estudo sobre o impacto direto aos cetáceos. Entretanto, existem relatos de intoxicação por organofosforado em cães que utilizam coleiras anti-pulgas que possuem este composto. Alguns cães entram no estado de convulsão, coma ou até a morte, dependendo do período de contato com a coleira (Cabrini et al., 2007).

Contudo, a população da *P. blainvillei* do litoral norte tornou-se bastante vulnerável devido a possuir um tempo de vida muito curto, aproximadamente 21 anos (Di Benedetto et al., 2005), e por muitos indivíduos jovens não conseguirem chegar ao período reprodutivo porque morrem antes, capturados acidentalmente por redes de pescas (Danilewicz, 2007). Em adição, o aumento a cada ano, do uso de lindano no ambiente pode vir a trazer algum prejuízo nesta população a longo-prazo. Portanto, ainda tem que ser apurado a origem do composto lindano. Sabe-se que o lindano é um composto que foi bastante utilizado como pesticida e, principalmente, em preservação da madeira (Clark, 2001), e no litoral norte do Rio Grande do Sul, encontra-se inúmeras madeiras (FEPAM, 2012) que poderiam estar utilizando este composto clandestinamente, puro ou misturado com outros compostos tornando-o imperceptível (Souza et al., 2009).

Ao longo do litoral norte existem lagoas, das quais duas drenam as monoculturas de arroz irrigado, conseqüentemente recebendo as descargas de defensivos agrícolas e que, posteriormente, deságuam no mar (Lissner and Gruber, 2009; Tomazelli, 1991). Entretanto, além de a toninha ser uma espécie que não entra em estuários (Basso, 2005; Pinedo, 1982), todos os contaminantes que são lançados na região de distribuição da toninha, tornam-se diluídos com a água marinha, além de existir poucas descargas de fontes industriais no litoral norte do Rio Grande do Sul (FEPAM, 2012).

Em acréscimo, existem três Convenções que tratam de minimizar o uso e a comercialização de contaminantes altamente tóxicos no Brasil: A Convenção de Basileia ("*Basel Convention*")- que é um acordo que define a organização e o movimento de resíduos sólidos e líquidos perigosos. Esta convenção permite a liberação prévia e explícita de importação e exportação dos resíduos autorizados entre os países de modo a evitar o tráfico ilícito. O Brasil aprovou esta Convenção em 1993 proibindo a importação e exportação de

resíduos perigosos sem consentimento (PIC, 2002); Convenção de Roterdã (“*Rotterdam Convention*”) - regula o comércio internacional de produtos químicos e agrotóxicos. Esta convenção foi assinada pelo Brasil em 1998 (PIC, 1998); Convenção de Estocolmo (“*Estockholm Convention*”) - É um tratado internacional assinado em 2001, em Estocolmo, na Suécia. Foi elaborado para eliminar globalmente a produção e o uso de algumas das substâncias tóxicas produzidas pelos homens (PIC, 2001).

Além disso, a situação sobre o uso de defensivos agrícolas pode vir a mudar no litoral norte do Rio Grande do Sul. Esta mudança está relacionada com o selo de Origem que será exigido aos agricultores para adequarem as monoculturas de arroz irrigado, inclusive impedindo-os que façam uso indevido ou a importação clandestina de agrotóxicos (Baasch et al., 2010). Para esta regulamentação acontecer serão exigidas algumas normas aos agricultores como: boas práticas agrícolas; manuseios de sementes certificadas; uso de defensivos autorizados de acordo com a legislação vigente; licenciamento ambiental; rastreabilidade; controles e registros da produção até a colheita e armazenagem, sejam na propriedade ou fora; transporte cadastrado; armazenagem e beneficiamento na indústria e distribuição para venda (Baasch et al., 2010). Esta regulamentação abrangerá 12 municípios do Litoral norte do Rio Grande do Sul, envolvendo a área total de Balneário Pinhal, Capivari do Sul, Cidreira, Mostardas, Palmares do Sul, São José do Norte, Tavares, Tramandaí e áreas parciais de Viamão, Santo Antônio da Patrulha, Osório e Imbé (Baasch et al., 2010). Se os agricultores das plantações de arroz irrigado seguirem as orientações, reduzirá em grandes proporções, o impacto dos defensivos agrícolas no meio ambiente. Os municípios de Mostardas, Palmares do Sul e Santo Antônio da Patrulha são os que possuem as maiores porcentagens de hectares de plantações de arroz irrigado (Tab. XI) (FEPAM, 2012).

Por fim, a tentativa de mudar o uso de organoclorados para produtos menos tóxicos que foram proibidos por lei, são consequências de muitas ações e divulgações sobre o impacto negativo que estes compostos causavam em anos passados e que ainda são detectados no meio ambiente.

A fiscalização ao uso de defensivos agrícolas adequados às normas pela ANVISA deve continuar, porque conforme o resultado de todos os trabalhos citados e mais deste estudo, aponta a presença destes compostos no ambiente, principalmente por causa da biomagnificação que ocorre em animais de topo, como a toninha que habita ambientes que estão contaminados por organoclorados (Buratini and Brandelli, 2008; O’Shea, 1999). E um dado muito importante, seria relacionado à Portaria Interministerial nº 19, de 29 de janeiro de 1981, da qual proíbe a fabricação e importação dos PCBs, porém não impede de que sejam usados os fluídos que ainda estiverem armazenados ou estocados. Então, por conseguinte, não está descartado o uso deste composto em alguma região do litoral norte. Além de que o DDT

teve o seu uso proibido em 1985, porém o uso de estoque somente foi vetado em 2009 (D'Amato et al., 2002), provavelmente pode ser por estes motivos que os compostos DDT e PCBs ainda são detectados com altos valores nas amostras comparados aos outros compostos. Sendo assim, pesquisar organoclorados com amostras de gordura de cetáceos é essencial para avaliar tanto a região em que habitam quanto na população de toninhas no Rio Grande do Sul, conseqüentemente a preservação de espécies. Este estudo foi imprescindível para organoclorados uma vez que são compostos que agem de forma discreta, sendo impossível de perceber a sua presença no ambiente a olhos vistos (O'Shea, 1999). Análises detalhadas são importantes para detectar a existência de algum composto oculto no ambiente e que pode futuramente vir a trazer sérios prejuízos para a população (Buratini and Brandelli, 2008). Além disso, a determinação do tipo de organoclorado e a concentração do composto no organismo podem indicar a provável origem do xenobiótico. Assim, auxiliando na divulgação da existência do agente poluidor em um ambiente e alertando sobre o impacto causado, pode ajudar aos órgãos competentes, a fim de que tomem as providências cabíveis a tempo de evitarem um desastre maior (Buratini and Brandelli, 2008).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agrotóxicos, C.d., 2008. I mapeamento dos agrotóxicos utilizados no Rio Grande do Sul, Primeira ed. Conselho Regional de Química da 5 Região, Porto Alegre, p. 116.

Aguilar, A., 1984. Relationship of DDE/ Σ DDT in marine mammals to the chronology of DDT input into the ecosystem. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 4, 840-844.

Aguilar, A., 1985. Compartmentation and reliability of sampling procedures in organochlorine pollution surveys of cetaceans. *Residue Reviews* 95, 91-114.

Aguilar, A., Borrel, A., 1994. Assessment of Organochlorine Pollutants in Cetaceans by Means of Skin and Hypodermic Biopsies, in: Fossi, M.C., Leonzio, C. (Eds.), *Nondestructive Biomarkers in Vertebrates*. Lewis Publishers, Boca Raton, Ann Arbor, London and Tokyo, pp. 245-267.

Aguilar, A., Borrell, A., Pastor, T., 1999. Biological factors affecting variability of persistent pollutant levels in cetaceans, in: Reijnders, P.J.H., Aguilar, A., Donovan, G.P. (Eds.), *Chemical Pollutants and cetaceans*. *Journal Cetacean Research and Management*, Cambridge.

Alava, J.J., Ykonomou, M.G., Ross, P.S., Costa, D., Salazar, S., Aurióles-Gamboa, D., Gobas, F.A.P.C., 2009. Polychlorinated Biphenyls and polybrominated Diphenyl Ethers in Galapagos Sea Lions (*Zalophus wollebaeki*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 28, 2271-2282.

Almeida, F.V., Centeno, A.J., Bisinoti, M.C., Jardim, W.F., 2007. Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. *Química Nova* 30, 1976-1985.

Alonso, M.B., 2008. Organoclorados em toninhas, *Pontoporia blainvillei* (MAMMALIA: CETACEA) da região costeira do Estado de São Paulo, Brasil. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 110.

Baasch, A., Flach, G., Bechert, M., Mariot, V., 2010. Lavoura Arrozeira IRGA 58, 56.

Barber, J.L., Sweetman, A.J., Wijk, D.v., Jones, K.C., 2005. Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes. *Science of the Total Environment* 349, 1-44.

Barra, R., Colombo, J.C., Eguren, G., Gamboa, N., Jardim, W.F., Mendoza, G., 2006. Persistent Organic Pollutants (POPs) in Eastern and Western South American Countries. *Review Environmental Toxicology* 185, 1-33.

Bassoi, J., 2005. Feeding ecology of franciscana dolphin, *Pontoporia blainvillei* (Cetacea: Pontoporiidae), and oceanographic processes on the Southern Brazilian coast, School of the National Oceanography Centre. University of Southampton, Southampton, p. 190.

Bergman, A., 2007. Pathological changes in seals in Swedish waters: the relation to environmental pollution, Department of Biomedical Sciences and Veterinary Public Health. Faculty of Veterinary Medicine and Animal Science, Uppsala, p. 102.

Blus, L.J., 2003. Organochlorine Pesticides in: Hoffman, D.J., Rattner, B.A., Burton, G.A.J., Cairns, J.J. (Eds.), *Handbook of Ecotoxicology*, Second ed. Lewis Publishers, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C, pp. 314-340.

Bordet, F., Inthavong, D., Fremy, J.M., 2002. Interlaboratory study of a multiresidue gas chromatography method for determination of organochlorine and pyrethroid pesticides and

- polychlorobiphenyls in milk, fish, eggs and beef fat. *Journal of AOAC International* 85, 1398-1409.
- Borrell, A., Aguilar, A., 1993. DDT and PCB Pollution in Blubber and Muscle of Long-Finned Pilot Whales from the faroe Islands. Report of the Internacional Whaling Commission, 352-358.
- Bossart, G.D., 2007. Emerging Diseases in Marine Mammals: from Dolphins to Manatees. *Microbe* 2, 544-549.
- Bowles, D., Clubb, D., Currey, D., Howell, F., Kanas, K., Lonsdale, J., Reeves, R.R., Thornton, A., Whiting, P., Wilson, S., 1991. The Global War Against Small Cetaceans, in: Currey, D., Reeves, R.R., Thornton, A., Whiting, P. (Eds.), *Environmental Destruction of Small Cetaceans*. Environmental Investigation Agency, Washington, DC.
- Brasil, 1998. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização dos agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências., in: afins, L.f.d.a.e. (Ed.), Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989 Ministério da Agricultura e do Abastecimento, Brasília (DF), pp. 7-13.
- Brito, A.C.d., Quaresma, J.A.S., 2007. Lacaziose (doença de Jorge Lobo): revisão e atualização. *Anais Brasileiros de Anatomia* 82, 461-474.
- Buckman, A.H., Wong, C.S., Chow, E.A., Brown, S.B., Solomon, K.R., Fisk, A.T., 2006. Biotransformation of polychlorinated biphenyls (PCBs) and bioformation of hydroxylated PCBs in fish. *Aquatic Toxicology* 78, 176-185.
- Buratini, S.V., Brandelli, A., 2008. Bioacumulação, in: Zagatto, P.A., Bertoletti, E. (Eds.), *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*, Segunda ed. Rima, São Paulo, pp. 55-88.
- Cabrera, L., Costa, F.P., Primel, E.G., 2008. Estimativa de Risco de Contaminação das Águas por Pesticidas na Região Sul do Estado do Rs. *Química Nova* 31, 1982-1986.
- Cabrini, T.M., Nahun, A.G., Cerino, A.C., Bissoli, E.D.A.G., Costa, J.L.O., Pena, S.B., 2007. Intoxicação por organofosforado em cão - Relato de caso. *Revista Científica de Medicina Veterinária* 9, 1-5.
- Calliari, L.R., 2005. Variabilidade das dunas frontais no litoral norte e médio do Rio Grande do Sul, Brasil. *Gravel* 3, 15-30.
- Caon, G.S., 2002. Composição da camada de gordura e do leite da toninha (*Pontoporia blainvillei*)(Mammalia Cetacea) no litoral norte do Rio Grande do Sul, Departamento de Fisiologia. UFRGS, Porto Alegre, p. 74.
- Caon, G.S., Fialho, C.B., Danilewicz, D., 2007. Body fat condition in franciscanas (*Pontoporia blainvillei*) in Rio Grande do Sul, southern Brazil. *Journal of Mammalogy* 88, 1335-1341.
- Carson, R., 1962. *Primavera Silenciosa*, Segunda Edição ed. Edições Melhoramentos.
- Carvalho, C.E.V., Di Benedetto, A.P.M., Souza, C.M.M., Ramos, R.M.A., Rezende, C.E., 2008. Heavy metal distribution in two cetacean species from Rio de Janeiro State south-eastern Brazil. *Journal of Marine Biological Association of the United Kingdom* 88, 1117-1120.
- Clark, R.B., 2001. *Marine Pollution*. Oxford, New York.

- Cremer, M.J., Simões-Lopes, P.C., 2005. The occurrence of *Pontoporia blainvillei* (Gervais & d'Orbigny) (Cetacea, Pontoporiidae) in an estuarine area in southern Brazil. *Revista Brasileira de Zoologia* 22, 717-723.
- Crespo, E.A., 1998. Group size and distributional range of the franciscana, *Pontoporia blainvillei*. *Marine Mammals Science* 14, 845-849.
- D' Amato, C., Torres, J.P.M., Malm, O., 2002. DDT (Dicloro difenil tricloroetano): Toxicidade e Contaminação Ambiental - Uma Revisão. *Química Nova* 25, 995-1002.
- Danilewicz, D., 2000. Biologia reprodutiva e padrões de uso de habitat da toninha, *Pontoporia blainvillei* (Mammalia, Cetacea), no litoral norte do Rio Grande do Sul, Biociências. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 90.
- Danilewicz, D., 2003. Reproduction of female franciscana (*Pontoporia blainvillei*) in Rio Grande do Sul, southern Brazil. *Lajam* 2, 67-78.
- Danilewicz, D., 2007. A toninha, *Pontoporia blainvillei* (Mammalia: Cetacea), no litoral norte do Rio Grande do Sul: mortalidade acidental em redes de pesca, abundância populacional e perspectivas para a conservação da espécie., Biociências. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 98.
- Danilewicz, D., Claver, J.A., Carrera, A.L.P., Secchi, E., Fontoura, N.F., 2004. Reproductive biology of male franciscanas (*Pontoporia blainvillei*) (Mammalia: Cetacea) from Rio Grande do Sul, southern Brazil. *Fishery Bulletin* 102, 581-592.
- Danilewicz, D., Moreno, I.B., Ott, P.H., Tavares, M., Azevedo, A., Secchi, E., Andriolo, A., 2010. Abundance estimate for a threatened population of franciscana dolphins in southern coastal Brazil: uncertainties and management implications. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 90, 1649-1657.
- Danilewicz, D., Secchi, E., Ott, P.H., Moreno, I.B., Bassoi, M., Borges-Martins, M., 2009. Habitat use patterns of franciscana dolphins (*Pontoporia blainvillei*) off southern Brazil in relation to water depth. *Journal of Marine Biological Association of the United Kingdom* 89, 943-949.
- Daura-Jorge, F.G., Simões-Lopes, P.C., 2011. Lobomycosis-like disease in wild bottlenose dolphins *Tursiops truncatus* of Laguna, southern Brazil: monitoring of a progressive case. *Diseases of Aquatic Organisms* 93, 163:170.
- Di Benedetto, A.P.M., Danilewicz, D., Secchi, E., Moreno, I.B., Hassel, L.B., Tavares, M., Ott, P.H., Siciliano, S., Souza, S.P., Alves, V.C., 2005. Plano de Ação da Toninha (*Pontoporia blainvillei*). GEMARS/FNMA, PROJETO 094/2001, Edital Probio 4/2001.
- Dorneles, P.R., Lailson Brito, J., Fernandez, M.A.S., Vidal, L.G., Barbosa, L.A., Azevedo, A., Fragoso, A.B.L., Torres, J.P.M., Malm, O., 2007. Evaluation of cetacean exposure to organotin compounds in Brazilian waters through hepatic total tin concentrations. *Environmental Pollution* 156, 1268-1276.
- Durden, W.N., Leger, J.S., Stolen, M., Mazza, T., Londono, C., 2009. Lacaziosis in Bottlenose Dolphins (*Tursiops truncatus*) in the Indian River Lagoon, Florida, USA. *Journal of Wildlife Diseases* 45, 849-856.
- Elsner, R., 1999. Living in Water: Solutions to Physiological Problems, in: Reynolds III, J.E., Rommel, S.A. (Eds.), *Biology of Marine Mammals*. Smithsonian Institution, Washington and London, pp. 73-116.

- FEPAM, 2012. http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/bacia_tramandai.asp (Acesso em 10.03.2012).
- Fujimoto, N.S.V.M., Strohaecker, T.M., Gruber, N.L.S., 2006. Litoral norte do estado do Rio Grande do Sul: indicadores socioeconômicos e principais problemas ambientais. *Desenvolvimento e Meio Ambiente* 13, 99-124.
- Geraci, J.R., Lounsbury, V.J., 1993. *Marine Mammals Ashore: A field guide for strandings*. Texas A & M University, Galveston, Texas, p. 305.
- Hill, M.K., 2010. *Understanding Environmental Pollution, Third Edition* ed. Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Cape Town, Singapore, São Paulo, Delhi, Tokyo, Mexico City.
- ICMBIO, 2010. Plano de Ação Nacional para a Conservação do Pequeno Cetáceo-Toninha (*Pontoporia blainvillei*).
- IUCN, 2011. IUCN - International Union for Conservation of Nature.
- Iverson, S.J., 2002. Blubber, in: Perrin, W.F., Wursig, B., Thewissen, J.G.M. (Eds.), *Encyclopedia of Marine Mammals*. Academia Press, San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, pp. 107-112.
- Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N., Tatsukawa, R., 1993. 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* 27, 1080-1098.
- Kajiwara, N., Matsuoka, S., Iwata, H., Tanabe, S., Rosas, F.C.W., Fillman, G., Readman, J.W., 2004. Contamination by Persistent Organochlorines in Cetaceans Incidentally Caught Along Brazilian Coastal waters *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 46, 124-134.
- Kamrin, M.A., 2000. Chlorinated Hydrocarbons, in: Kamrin, M.A. (Ed.), *Pesticide Profiles: Toxicity, Environmental Impact, and Fate*. Lewis Publisher, Boca Raton, New York.
- Kill, M.K., 2010. *Understanding Environmental Pollution, Third ed.* Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Cape Town, Singapore, São Paulo, Delhi, Tokyo, Mexico City
- Kinas, P.G., Secchi, E., Ramos, R.M.A., Danilewicz, D., Crespo, A., 2002. Report of the working group on vital parameters and demography. *LAJAM* 1, 43-46.
- Lailson Brito, J., Azeredo, M.A.A., Malm, O., Ramos, R.M.A., Di Benedetto, A.P.M., Saldanha, M.F.C., 2002. Trace metals in liver and kidney of the franciscana (*Pontoporia blainvillei*) from the northern coast of Rio de Janeiro state, Brazil. *LAJAM* 1, 107-114.
- Lailson Brito, J., Dorneles, P.R., Azeredo-Silva, E., Azevedo, A.d.F., Vidal, L.G., Marigo, J., Bertozzi, C.P., Zanelatto, R.C., Bisi, T.L., Malm, O., Torres, J.P.M., 2011. Organochlorine concentrations in franciscana dolphins, *Pontoporia blainvillei*, from Brazilian waters. *Chemosphere* 84, 882-887.
- Leonel, J., Sericano, J.L., Fillman, G., Secchi, E., Montone, R.C., 2010. Long-term trends of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in franciscana dolphin (*Pontoporia blainvillei*) from Southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 60, 412-418.
- Lissner, J.B., Gruber, N.L.S., 2009. Contaminação dos Recursos Hídricos e Gestão Integrada no Litoral Norte do Rio Grande do Sul. *Para Onde?* 5, 41-58.

- MAMMALOGISTS, A.S.O., 1961. Standardized methods for measuring and recording data on the smaller cetaceans. *Journal of Mammalogy* 42, 471-476.
- Manahan, S.E., 2003. *Toxicological Chemistry and Biochemistry*, Terceira ed. CRC Press Boca Raton.
- Meadows, J., Echols, K.R., Huckins, J.N., Borsuk, F.A., Carline, R.F., Tillitt, D.E., 1998. Estimation of uptake rate constants for PCB congeners accumulated by semipermeable membrane devices and brown trout (*Salmo trutta*). *Environmental Science & Technology* 32, 1847-1852.
- Moeller, R.B.J., 2004. Pathology of marine mammals with special reference to infectious diseases, in: Vos, J.G., Bossart, G.D., Fournier, M., O'Shea, T.J. (Eds.), *New Perspectives: Toxicology and the Environment. Toxicology of Marine Mammals*, London and New York, pp. 13-37.
- Moreno, I.B., Ott, P.H., Tavares, M., Oliveira, L.R., Borba, M.R., Driemeier, D., Nakashima, S.B., Heinzemann, L.S., Siciliano, S., Bressemer, M.-F.V., 2008. Mycotic Dermatitis in Common Bottlenose Dolphins (*Tursiops truncatus*) from Southern Brazil, with a Confirmed Record of Lobomycosis Disease. *International Whaling Commission*, 1-11.
- Moreno, I.B., Tavares, M., Danilewicz, D., Ott, P.H., Machado, R., 2009. Descrição da pesca costeira de média escala no litoral norte do Rio Grande do Sul: comunidades pesqueiras de Imbé/Tramandaí e Passo de Torres/Torres. *Boletim do Instituto de Pesca* 35, 129-140.
- Mortensen, S.R., Nickson, T.E., Cobb, G.P., 2010. Agriculture: Pesticides, Plant Genetics, and Biofuels, in: Kendall, R.J., Lacher, T.E., Cobb, G.P., Cox, S.B. (Eds.), *Wildlife Toxicology: Emerging Contaminant and Biodiversity Issues*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, pp. 39-72.
- Muir, D.C.G., Ford, C.A., Rosenberg, B., Norstrom, R.J., Simon, M., Beland, P., 1996. Persistent organochlorines in beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence river estuary- I. Concentrations and patterns of specific PCBs, chlorinated pesticides and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *Environmental Pollution* 93, 219-234.
- Nascimento, E., 2008. Mecanismos Bioquímicos dos Agentes Químicos: Biotransformação, in: Zagatto, P.A., Bertoletti, E. (Eds.), *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*, Segunda ed. Rima, São Carlos, pp. 39-54.
- Nicolella, A., 2010. Toxicovigilância-Toxicologia clínica: dados e indicadores selecionados Rio Grande do Sul, 2008-2009. CIT/RS, Porto Alegre.
- Norstrom, R.J., Belikov, S.E., Born, E.W., Garner, G.W., Malone, B., Olpiniski, S., Ramsay, M.A., Schliebe, S., Stirling, I., Stishov, M.S., Taylor, M.K., Wiig, O., 1998. Chlorinated hydrocarbon contaminants in Polar Bear from eastern Russia, North America, Greenland, and Svalbard: Biomonitoring of Arctic pollution. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 35, 354-367.
- Nunes, M.V., Tajara, E.H., 1998. Efeitos tardios dos praguicidas organoclorados no homem. *Revista de Saúde Pública* 32, 372-383.
- O'Shea, T.J., 1999. Environmental Contaminants and Marine Mammals, in: Reynolds III, J.E., Rommel, S.A. (Eds.), *Biology of Marine Mammals*. Smithsonian Institution, Washington and London, pp. 485-564.

O'Shea, T.J., Brownell Jr., R.L., Clark Jr., D.R., Walker, W.A., Gay, M.L., Lamont, T.G., 1980. Fish, wildlife, and estuaries Organochlorine pollutants in small cetaceans. *Pesticides Monitoring Journal* 14.

Ott, P.H., 1997. Estudo da Ecologia Alimentar de *Pontoporia blainvillei* (Gervais & D'Orbigny, 1844) Cetacea, Potoporiidae) no Litoral norte do Rio Grande do Sul, no Sul do Brasil. UFRGS, Porto Alegre, p. 69.

Ott, P.H., Secchi, E., Moreno, I.B., Danilewicz, D., Crespo, E.A., Bordino, P., Ramos, R.M.A., Di Benedetto, A.P.M., Bertozzi, C.P., Bastida, R.O., Kinas, P.G., 2002. Report of the working group on fishery interactions. LAJAM 1.

Ottar, B., 1981. The transfer of airborne pollutants to the arctic region. *Atmospheric Environment* 15, 1439-1445.

Penteado, J.C.P., Vaz, J.M., 2001. O Legado das bifenilas policloradas (PCBs). *Química Nova* 24, 390-398.

PIC, 1998. ROTTERDAM CONVENTION. <http://www.pic.int/> (acesso em 24. 11. 2011).

PIC, 2001. STOCKHOLM CONVENTION. <http://www.pic.int/> (acesso em 24. 11. 2011).

PIC, 2002. BASEL CONVENTION. <http://www.pic.int/> (acesso em 24. 11. 2011).

Pierce, G.J., Santos, M.B., Murphy, S., Learmonth, J.A., Zuur, A.F., Rogan, E., Bustamante, P., Caurant, F., Lahaye, V., Ridoux, V., Zegers, B.N., Mets, A., Addink, M., Smeenk, C., Jauniaux, T., Law, R.J., Dabin, W., López, A., Farré, J.M.A., González, A.F., Guerra, A., García-Hartmann, M., Reid, R.J., Moffat, C.F., Lockyer, C., Boon, J.P., 2008. Bioaccumulation of persistent organic pollutants in female common dolphins (*Delphinus delphis*) and harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from western European seas: Geographical trends, causal factors and effects on reproduction and mortality. *Environmental Pollution* 153, 401-415.

Pinedo, M.C., 1982. Análise dos conteúdos estomacais de *Pontoporia blainvillei* (Gervais & D'Orbigny, 1844) e *Tursiops geophysus* (Lahille, 1908) (CETACEA, PLATANISTIDAE e DELPHINIDAE) na zona estuarial e costeira de Rio Grande, RS, Brasil, Oceanografia Biológica. FURG, Rio Grande, RS.

Piola, A.R., Matano, R.P., 2001. Brazil and Falklands (Malvinas) currents, Academic Press. *Encyclopedia of Ocean Sciences*, Oxford, pp. 340-349.

Reeves, R.R., Smith, B.D., Crespo, A., Sciara, G.N.D., 2003. Dolphins, Whales and porpoises: 2002-2010 Conservation Action Plan for the World's Cetaceans. IUCN/SSC Cetacean Specialist Group Gland, Switzerland, Cambridge, UK.

Santos, R.A., Haimovici, M., 2001. Cephalopods in the diet of marine mammals stranded or incidentally caught along southeastern and southern Brazil (21-34°S). *Fisheries Research* 52, 99-112.

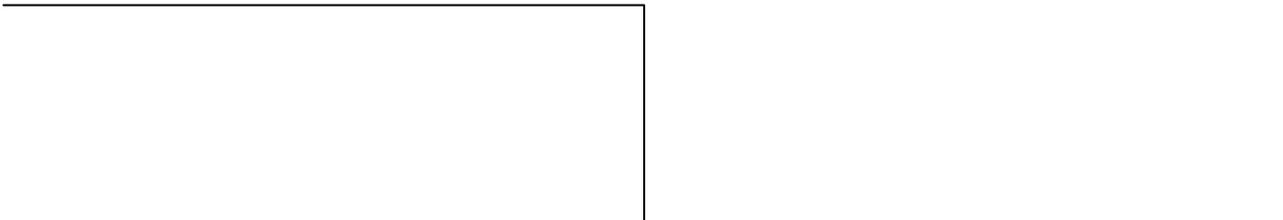
Schwarzbold, A., Schafer, A., 1984. Gênese e morfologia das lagoas costeiras do Rio Grande do Sul, Brasil. *Amazoniana* 9, 87-104.

Secchi, E., Danilewicz, D., Ott, P.H., 2003. Applying the phylogeographic concept to identify franciscana dolphin stocks: implications to management objectives. *Journal Cetacean Research Manage* 5, 61-68.

- Secchi, E., Ott, P.H., Crespo, E.A., Kinan, P.G., Pedraza, S.N., Bordino, P., 2001. A first estimate of franciscana (*Pontoporia blainvillei*). *Journal Cetacean Manage.*
- Secchi, E., Wang, J.Y., 2002. Assessment of the conservation status of a franciscana management area III following the IUCN Red List Process. *The Latin American Journal of Aquatic Mammals* 1, 183-190.
- Seeliger, U., Odebrecht, C., Castello, J.P., 1998. Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo sul do Brasil. *Ecoscientia*, 341.
- Seixas, T.G., Kehrig, H.A., Fillmann, G., Di Benedetto, A.P.M., Souza, C.M.M., Secchi, E., Moreira, I., Malm, O., 2007. Ecological and biological determinants of trace elements accumulation in liver and kidney of *Pontoporia blainvillei*. *Science of the Total Environment* 385, 208-220.
- Siciliano, S., 1994. Review of small cetaceans and fishery interactions in coastal waters of Brazil Report of the Internacional Whaling Commission 15, 241-250.
- Siciliano, S., Alves, V.C., Hacon, S., 2005. Aves e mamíferos marinhos como sentinelas ecológicas da saúde ambiental: Uma revisão do conhecimento brasileiro. *Cadernos Saúde Coletiva* 13, 927-946.
- Siciliano, S., Di Benedetto, A.P.M., Ramos, R.M.A., 2002. A toninha, *Pontoporia blainvillei* (Gervais and d'Orbigny, 1844) (Mammalia, Cetacea, Pontoporiidae), nos estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo, costa sudeste do Brasil: caracterizações dos habitats e fatores de isolamento das populações. *Boletim do Museu Nacional* 476, 1-15.
- Silva, V.M.d., Lopes, W.A., Andrade, J.B., Veloso, M.C.d.C., Santos, G.V.d., Oliveira, A.S., 2007. Bromofenóis Simples Relacionados ao "Flavor" de Organismos Marinhos. *Química Nova* 30, 629-635.
- Simões-Lopes, P.C., Fabian, M.E., 1999. Residence patterns and site fidelity in bottlenose dolphins, *Tursiops truncatus* (Montagu) (Cetacea, Delphinidae) off southern Brazil. *Revista Brasileira de Zoologia* 16, 1017-1024.
- Souza, D.Z., Rossato, L.G., Limberger, R.P., Dallegre, E., 2009. Agrotóxicos no Rio Grande do Sul: O Grave problema do Contrabando, in: Nicolella, A., Lessa, C.A.S., Naressi, D., Ferreira, E., Dallegre, E. (Eds.), *Toxicovigilância - Toxicologia Clínica: Dados e Indicadores Seleccionados Rio Grande do Sul, 2008/2009. CIT/RS, Porto Alegre, pp. 19-27.*
- Sternet, C., Bacca, R.C., Maltchik, L., Rocha, O., 2009. Can hydrologic management practices of rice fields contribute to macroinvertebrate conservation in southern Brazil wetlands ? *Hydrobiologia* 635, 339-350.
- Storelli, M.M., Barone, G., Piscitelli, G., Storelli, A., Marcotrigiano, G.O., 2007. Tissue-Related Polychlorinated biphenyls Accumulation in Mediterranean Cetaceans: Assessment of Toxicological Status *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology* 78, 206-210.
- Tanabe, S., Mori, T., Tatsukawa, R., 1984. Bioaccumulation of DDTs and PCBs in the southern minke whale (*Balaenoptera acutorostrata*). *Memoirs of National Institute of Polar Research Series E Biology and Medical Science* 32, 140-150.
- Tanabe, S., Tatsukawa, R., Tanaka, H., Maruyama, K., Miyazaki, N., Fujiyama, T., 1981. Distribution and Total Burdens of Chlorinated Hydrocarbons in Bodies of Striped Dolphins (*Stenella coeruleoalba*). *Agricultural and Biological Chemistry* 45, 2569-2578.

- Tanabe, S., Watanabe, S., Kan, H., Tatsukawa, R., 1988. Capacity and mode of PCB metabolism in small cetaceans. *Marine Mammals Science* 4, 103-124.
- Tomazelli, L.J., 1991. Geologia do sistema lagunar holocênico do litoral norte do RS. *UFRGS* 18, 13-24.
- Troisi, G.M., Haraguchi, K., Kaydo, D.S., Nyman, M., Aguilar, A., Borrel, A., Siebert, U., Mason, C.F., 2001. Bioaccumulation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Dichlorodiphenylethane (DDE) Methyl Sulfones in Tissue of Seal and Dolphin Morbillivirus Epizootic Victims. *Journal of Toxicology and Environmental Health* 62, 1-8.
- Van Bresse, M.-F., Raga, J.A., Di Guardo, G., Jepson, P.D., Duignan, P.J., Siebert, U., Barrett, T., Santos, M.C.O., Moreno, I.B., Siciliano, S., Aguilar, A., Waerebeek, K.V., 2009. Emerging infectious diseases in Cetaceans Worldwide and the possible role of Environmental Stressors. *Diseases of Aquatic Organisms* 86, 143-157.
- Wells, R.S., Tornero, V., Borrel, A., Aguilar, A., Rowles, T.K., Rhinehart, H.L., 2005. Integrating life-history and reproductive success data to examine potential relationships with organochlorine compounds for bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) in Sarasota Bay, Florida. *Science of the Total Environment* 349, 106-119.
- Ylitalo, G.M., Baird, R.W., Yanagida, G.K., Webster, D.L., Chivers, S.J., Bolton, J.L., Schorr, G.S., McSweeney, D.J., 2009. High levels of persistent organic pollutants measured in blubber of island-associated false killer whales (*Pseudorca crassidens*) around the main Hawaiian Islands. *Marine Pollution Bulletin* 58, 1922-1952.
- Yogui, G.T., 2002. Ocorrência de compostos organoclorados (pesticidas e PCBs) em mamíferos marinhos da costa de São Paulo (Brasil) e da Ilha Rei George (Antártida), Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 157.
- Yogui, G.T., Santos, M.C.O., Bertozzi, C.P., Montone, R.C., 2010. Levels of persistent organic pollutants and residual pattern of DDTs in small cetaceans from the coast of São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 60, 1862-1867.
- Zitko, V., 2003. Chlorinated Pesticides: Aldrin, DDT, Endrin, Dieldrin, Mirex, in: Fiedler, H. (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry - Persistent Organic Pollutants*. Springer.

I ANEXO



Portaria Interministerial nº 19, de 29 de janeiro de 1981

Os Ministros de Estado do Interior ¹, da Indústria e do Comércio e das Minas e Energia, no uso de suas atribuições, acolhendo proposta da Secretaria Especial do Meio Ambiente (Sema)², e de acordo com o que dispõem o Decreto nº 73.030, de 30 de outubro de 1973, o Decreto-Lei nº 1.413, de 14 de agosto de 1975 e o Decreto nº 76.389, de 3 de outubro de 1975³;

Considerando ser urgente e indispensável evitar a contaminação do ambiente por bifenil policlorados PCB's (comercialmente conhecidos por Askarel, Aroclor, Clophen, Phenoclor, Kanechlor e outros), devido aos efeitos nocivos que esses compostos causam ao homem e animais.

Considerando que os mencionados compostos provocam males, como lesões dermatológicas acentuadas alterações no fígado e rins, alterações morfológicas nos dentes, alterações psíquicas, perda da libido, efeitos teratogênicos e cancerígenos;

Considerando, ainda os efeitos nefastos sobre o homem e animais, de acordo com estudos realizados, por ocasião de contaminação acidental de alimentos com PCB's em alguns países; resolvem baixar as seguintes normas:

I – A partir da data da publicação desta Portaria, fica proibida, em todo Território Nacional, a implantação de processos que tenham como finalidade principal a produção de bifenil policlorados – PCB's.

II – Ficam proibidos, em todo Território Nacional, o uso e a comercialização do bifenil policlorados – PCB's em todo estado, puro ou em mistura, em qualquer concentração ou estado físico, nos casos e prazos relacionados abaixo:

a) Como fluido dielétrico nos transformadores novos, encomendados a partir de 6 (seis) meses da data da publicação da presente Portaria;

b) Como fluido dielétrico nos capacitores novos, encomendados depois de 20 (vinte) meses da data da publicação desta Portaria;

c) Como aditivo para tintas, plásticos, lubrificantes e óleo de corte, fabricados a partir de 12 (doze) meses da data da publicação desta Portaria;

d) Em outras aplicações, que não as acima citadas, a partir de 24 (vinte e quatro) meses da data da publicação da presente Portaria.

III – Os equipamentos de sistema elétrico, em operação, que usam bifenil policlorados – PCB's, como fluido dielétrico, poderão continuar com este dielétrico, até que seja necessário o seu esvaziamento, após o que somente poderão ser preenchidos com outro que não contenha PCB's.

IV – As empresas usuárias de equipamentos elétricos deverão considerar, nas especificações de novos capacitadores de potências, a aquisição de equipamentos que não utilizem PCB's.

V – Fica terminantemente proibido o despejo de bifenil policlorados – PCB's, ou produtos que contenham, quer direta ou indiretamente, nos cursos e coleções d'água ou locais expostos às intempéries.

VI – cabe aos órgãos estaduais do meio ambiente a vigilância e fiscalização para o cumprimento das normas contidas nesta Portaria.

VII – A Sema poderá estabelecer, através de Instruções Normativas, procedimentos e exigências referentes a esta Portaria.

VIII – A não observância das normas baixadas por esta Portaria sujeitará os infratores às cominações previstas na legislação pertinente.

IX – Esta Portaria entrará em vigor na data de sua publicação.

1 O Ministério do Interior foi extinto pela Lei nº 8.028, de 12 de abril de 1990.

2 A Secretaria Especial do Meio Ambiente - Sema extinta pela Lei nº 7.735, de 22 de fevereiro de 1989 foi substituída pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – Ibama, criado pela Lei nº 7.735/89, com alterações das Leis nº 7.804, de 18 de julho de 1989 e 8.028, de 12 de abril de 1990.

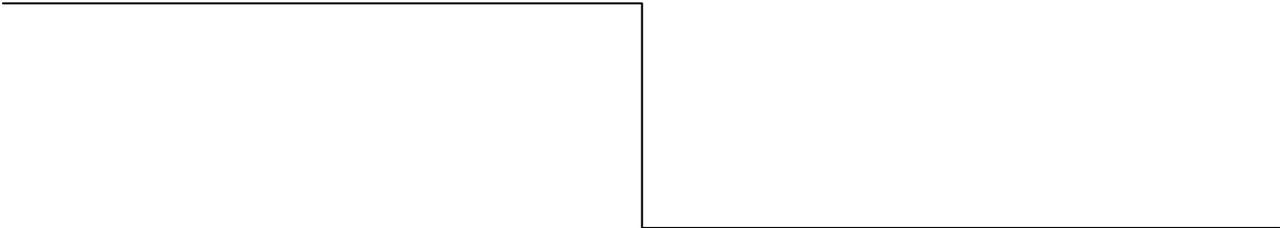
3 Vide Decreto-Lei nº 1.413 de 14 de agosto de 1975 e Decreto nº 76.389, de 3 de outubro de 1975. Tema 9: "Proteção ao Meio Ambiente", págs. 1151 e 1156 respectivamente.

Mario David Andrezza
Ministro do Interior

João Camilo Penna
Ministro da Indústria e do Comércio

Cesar Cals de Oliveira Filho
Ministro das Minas e Energia

II ANEXO



INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA

Portaria normativa nº 131, de 3 de Novembro de 1997 (DOU. DE 25/02/99)

O presidente do instituto brasileiro do meio ambiente e dos recursos naturais renováveis - IBAMA, no uso das atribuições legais que lhe confere o artigo 83, do Regimento Interno do IBAMA, aprovado pela Portaria nº 445, de 16/08/89, do Ministério do Interior, e o art. 24 da Estrutura Regimental anexa ao Decreto nº 78, de 05/04/91 e tendo em vista o disposto na Lei nº 7.802, de 11/07/89, regulamentada pelo Decreto nº 98.816, de 11/01/90, modificado pelo Decreto nº 991, de 24/11/93, resolve:

Art. 1º - Estabelecer procedimentos a serem adotados junto ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, para efeito de registro e avaliação ambiental de agentes biológicos empregados no controle de uma população ou de atividades biológicas de outro organismo vivo considerado nocivo, visando a defesa fitossanitária.

§ 1º - Para os efeitos desta Portaria entende-se por agentes biológicos de controle aqueles que contenham agentes microbianos vivos de ocorrência natural, bem como aqueles resultantes de técnicas que impliquem na introdução direta, num organismo, de material hereditário, desde que não envolvam a utilização de moléculas de ácido desoxirribonucléico (ADN) e/ou de ácido ribonucléico (ARN) recombinante ou organismo geneticamente modificado (OGM).

§ 2º - Os produtos abrangidos pelas presentes disposições, quando provenientes de outros países, estarão também sujeitos à legislação específica relativa a requisitos quarentenários.

Art. 2º - Para efeito de registro de agentes biológicos de controle com finalidade fitossanitária, destinados ao uso na proteção de florestas, ambientes hídricos, industriais e em áreas não cultivadas, o interessado deverá apresentar à Diretoria de Controle e Fiscalização - DIRCOF a documentação estabelecida no Anexo I da presente Portaria.

Parágrafo único - Na marca comercial do produto formulado, deverá constar apostro ao nome, as iniciais "N.A." (Não Agrícola).

Art. 3º - Para efeito de avaliação ambiental de agentes biológicos referidos no artigo 1º, a serem registrados junto aos demais órgãos federais complementares, deverá ser fornecida à Diretoria de Controle e Fiscalização - DIRCOF, do IBAMA:

- a) Uma via do requerimento previsto no inciso I, do artigo 8º, do Decreto nº 98.816;
- b) Relatório Técnico III, previsto no inciso IV, do artigo 8º, do Decreto nº 98.816, segundo as instruções do anexo III desta Portaria;
- c) Modelo de rótulo, conforme disposto nos artigos 38 e 39 e Anexo IV do Decreto 98.816/90.
- d) Modelo de bula, conforme disposto no artigo 41, do Decreto nº 98.816/90, sendo que, no que concerne ao inciso III, deverão ser incluídas:
 - 1) medidas de primeiros socorros e informações detalhadas quanto às ações emergenciais a serem adotadas em caso de acidentes ambientais envolvendo o produto;
 - 2) métodos e procedimentos para descontaminação de solo e água;
 - 3) telefone de emergência da empresa;
 - 4) instruções técnicas sobre a destinação final de resíduos e embalagens;
 - 5) descrição do método para desativação do produto.
- e) Descrição das embalagens: tipo, material, capacidade volumétrica e tipo de rotulagem.
- f) Comprovante de recolhimento, via Documento Único de Arrecadação - DUA realizado em qualquer agência da rede bancária autorizada, segundo código de receita e valor definido pela tabela de preços do IBAMA.
- g) Código (s) e/ou nome atribuído ao produto durante a fase experimental.
- h) Cópia do (s) certificado (s) de Registro Especial Temporário do produto (quando se tratar de agente biológico ainda não registrado).

Art. 4º - A documentação referida nos dois artigos anteriores deverá ser apresentada para cada avaliação específica.

§ 1º - Na impossibilidade de apresentação de algum teste ou informação, bem como no caso de pedido de isenção da apresentação, deverá ser apresentada justificativa técnica, por escrito, a qual será avaliada pelo IBAMA.

§ 2º - As informações, testes e justificativas deverão ser identificadas uma a uma e ordenadas segundo os anexos I, II e III desta Portaria.

§ 3º - A não apresentação de justificativa técnica por escrito pela empresa, ou a não aceitação da mesma, pelo IBAMA, implicará em arquivamento do processo por despacho fundamentado, seguido de comunicação à empresa.

Art. 5º - Os testes e/ou informações condicionalmente requeridos constantes do Anexo III, bem como quaisquer outros documentos ou testes adicionais poderão ser solicitados à empresa a qualquer tempo, na forma e prazo estabelecidos na legislação em vigor.

§ 1º - O não atendimento ou atendimento parcial do interessado sem justificativa técnica por escrito, no prazo estabelecido na notificação encaminhada à empresa, poderá implicar no arquivamento do processo ou suspensão do registro.

§ 2º - A aceitação ou não pelo IBAMA da justificativa apresentada será comunicada ao órgão registrante e à empresa interessada, podendo ser concedido novo prazo, de até 360 (trezentos e sessenta) dias, para a apresentação completa das informações ou documentos necessários.

Art. 6º - Os testes exigidos pela presente Portaria Normativa, estabelecidos no Anexo III deverão ser realizados em laboratórios credenciados e/ou reconhecidos pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO.

Art. 7º - Os testes a serem desenvolvidos para a avaliação ambiental relacionados no anexo III, deverão seguir as metodologias constantes em protocolos de avaliação de agentes microbianos recomendados pelo IBAMA.

§ 1º - Metodologias distintas das anteriormente referidas, desde que descritas detalhadamente, em português, e acompanhadas de informações sobre seu reconhecimento científico, poderão ser aceitas a critério do IBAMA.

§ 2º - Cópias de estudos científicos publicados poderão ser aceitos para efeito de avaliação de um parâmetro.

§ 3º - Os laudos dos testes deverão ser assinados pelo executor e autenticados pelo requerente, os quais, juntamente com o resumo e as conclusões deverão ser apresentados, obrigatoriamente, em português.

Art. 8º - As amostras de produto técnico ou formulado encaminhadas a laboratórios deverão ser acompanhadas de declaração da concentração do ingrediente ativo emitida pela empresa contratante. O laboratório executor deverá providenciar a determinação da concentração de ingrediente ativo na amostra a ser testada, a qual será parte integrante do relatório de cada teste.

Art. 9º - Até 30 (trinta) dias a contar da data de emissão do registro do agente biológico, a empresa registrante deverá encaminhar ao IBAMA as informações, constantes do Anexo IV, relativas ao produto, a serem divulgadas ao público.

Art. 10 - Quaisquer modificações a serem realizadas sobre um produto já registrado tais como, na composição, condições de fabricação, fornecedores ou fabricantes, dosagem, indicações de uso, especificações enunciadas em rótulo, folhetos ou bulas, embalagens, necessitam ser previamente submetidas à aprovação do órgão federal registrante, que, conjuntamente com os demais órgãos envolvidos, decidirá sobre o pleito.

§ 1º - A alteração que implique em mudança de propriedade ou característica técnica do produto não será passível de autorização obrigando a realização de novo pedido de registro.

§ 2º - Será cancelado o registro do produto sempre que constatada modificação não autorizada, omissão de informações ou fornecimento de informações incorretas, sujeitando ainda o infrator às sanções legais cabíveis.

Art. 11 - Os casos omissos nesta Portaria serão decididos pela Presidência do IBAMA.

Art. 12 - Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação.

EDUARDO MARTINS

ANEXO I

A) Requerimento em 3 (três) vias, previsto no inciso I, do artigo 8º, do Decreto nº 98.816/90, contendo:

- 1) nome e endereço completo do requerente;
- 2) nome e endereço completo do fornecedor do ingrediente ativo;
- 3) nome e endereço completo do fabricante / formulador do produto biológico;
- 4) finalidade do registro;
- 5) comprovante de que a empresa requerente está registrada em órgão competente do Estado, Distrito Federal ou do Município;
- 6) marca comercial do produto;
- 7) certificado de análise física do produto;

- 8) classificação taxonômica do agente ativo biológico e nome comum;
- 9) composição quali-quantitativa do produto: concentração do ingrediente ativo biológico e identificação e quantificação dos demais componentes, indicando suas funções específicas (acompanhado de laudo);
- 10) informações sobre o registro e autorização de uso do produto em outros países, inclusive no país de origem do produto (no caso de importados), ou as razões do contrário;
- 11) classe, forma de apresentação, modalidade de emprego;
- 12) instruções de uso: forma de preparo (quando cabível); dose de aplicação (relacionada a cada praga, doença ou planta daninha e respectiva cultura e/ou ambiente recomendado); época de aplicação; frequência; método de aplicação e limitações de uso;
- 13) intervalo de segurança e/ou reentrada, quando pertinente.

- a) Relatório Técnico I, contendo os documentos relativos à avaliação de eficiência do produto comercial, constantes do Anexo II da presente Portaria.
- b) Relatório Técnico II, contendo os documentos exigidos pelo Ministério da Saúde, para fins de avaliação e classificação toxicológica do produto quanto ao aspecto de saúde humana.
- c) Relatório Técnico III, relativo à avaliação ambiental do produto, contendo os dados e informações estabelecidas no Anexo III da presente Portaria.
- d) Modelo de rótulo, conforme disposto nos artigos 38 e 39 e Anexo IV do Decreto 98.816/90.
- e) Modelo de bula, conforme disposto no artigo 41, do Decreto nº 98.816/90, sendo que, no que concerne ao inciso III, deverão ser incluídas:

- 1) medidas de primeiros socorros e informações detalhadas quanto às ações emergenciais a serem adotadas em caso de acidentes ambientais envolvendo o produto;
- 2) métodos e procedimentos para descontaminação de solo e água;
- 3) telefone de emergência da empresa;
- 4) instruções técnicas sobre a destinação final de resíduos e embalagens;
- 5) descrição do método para desativação do produto.
- f) Descrição das embalagens: tipo, material, capacidade volumétrica e tipo de rotulagem.
- g) Comprovante de recolhimento, via Documento Único de Arrecadação - DUA realizado em qualquer agência da rede bancária autorizada, segundo código de receita e valor definido pela tabela de preços do IBAMA.
- h) Código(s) e/ou nome atribuído ao produto durante a fase experimental.
- i) Cópia do(s) certificado(s) de Registro Especial Temporário do produto (quando se tratar de agente biológico ainda não registrado).

ANEXO II

RELATÓRIO TÉCNICO I

I - Os testes sobre a eficiência e praticabilidade da formulação deverão conter no mínimo:

1. título, autor(es), instituição(ões);
2. introdução;
3. Materiais e métodos;
 - 3.1. Local e data (de início e término) do ensaio;
 - 3.2. Espécie e variedade da cultura utilizada no teste, procedimentos fitotécnicos adotados (preparo de solo e tratamentos culturais);
 - 3.3. identificação do alvo biológico;
 - 3.4. Descrição dos produtos usados: marca comercial, tipo de formulação, concentração e identificação do(s) ingrediente(s) ativo(s);
 - 3.5. Tratamento;
 - 3.5.1. Dose(s) utilizada(s);
 - 3.5.2. Tamanho da parcela, espaçamento utilizado, densidade populacional, idade e estágio de desenvolvimento da cultura;
 - 3.5.3. Número de aplicações;
 - 3.5.4. Modo e tecnologia de aplicação;

3.5.5. Época de aplicação, citando a densidade populacional e o estágio de desenvolvimento do alvo biológico;

3.5.6. Intervalo de aplicação;

3.6. Delineamento estatístico: Utilizar a metodologia e delineamento experimental adequados, para alcançar os objetivos propostos. Utilizar no mínimo 06 (seis) tratamentos e 04 (quatro) repetições, sendo entre eles, um tratamento com um produto padrão da região e um tratamento testemunha;

3.7. Métodos de avaliação: Deverá ser utilizado o método adequado para cada situação, além de dados de produção quando pertinentes;

4. Resultados e discussão;

5. Conclusões;

6. Bibliografias consultadas;

7. Responsabilidade técnica: Assinatura do profissional responsável pela condução do trabalho, com nome datilografado, número de registro no Conselho Profissional da Categoria e região. O documento deverá ser apresentado em papel timbrado do órgão oficial ou entidade privada. O trabalho técnico deverá ser visado ou encaminhado pelo chefe imediato do pesquisador;

a) Só serão aceitos testes quando conduzidos em condições de campo, e o que não se enquadrar, justificar;

b) As informações conclusivas sobre os testes devem ser relatadas de maneira a não deixar dúvidas sobre a eficiência e a praticabilidade do produto testado; e

c) Qualquer modificação havida nas instruções e metodologias acima descritas deverá ser devidamente justificada pelo pesquisador.

II Os testes e informações disponíveis referentes à compatibilidade ou incompatibilidade do produto deverão ser fornecidos pelo requerente.

ANEXO III

RELATÓRIO TÉCNICO III

1) ORIENTAÇÕES GERAIS

Os testes e informações constantes deste anexo foram estabelecidos de modo a prover dados básicos para a realização da avaliação do risco ambiental de agentes biológicos de controle. No entanto, em função do maior ou menor conhecimento que se tenha sobre um agente microbiano, ou sobre grupos taxonomicamente próximos, bem como em função dos padrões de uso a serem dados ao mesmo, poderá ser definida a aplicação de isenção de dados ou, até mesmo, a aplicação de exigências adicionais.

Dessa forma, diante da impossibilidade de serem previstas as diversas circunstâncias que poderão servir de base para determinação da aplicabilidade de exigências, recomenda-se que os interessados realizem consulta ao IBAMA, previamente à solicitação de registro, mediante a apresentação das informações constantes da Tabela A, para recebimento de orientações iniciais.

2) CONTEÚDO DO RELATÓRIO

As tabelas 1, 2 e 3 apresentadas a seguir contemplam os testes e informações necessários à avaliação ambiental, que deverão compor o Relatório Técnico III.

Os testes e informações da TABELA 1 são de apresentação obrigatória para qualquer produto.

As exigências constantes das TABELAS 2 e 3 terão suas aplicações definidas a critério do IBAMA, a partir da pré-análise do produto, assim como pela avaliação dos resultados de testes apresentados.

PARTE I - ANÁLISE DO PRODUTO

Os requisitos incluem dados e informações necessários para identificar o ingrediente ativo e qualquer outra substância que tenha sido adicionada ou formada durante a produção do agente biológico de controle e também para detectar contaminações químicas ou biológicas.

Legenda: EE: especificação da exigência; R: requerido; CR: condicionalmente requerido; ia: ingrediente ativo; PT: produto técnico; PF: produto formulado; PA: produto em avaliação.

PARTE II - AVALIAÇÃO TÓXICO-PATOLÓGICA

O objetivo é avaliar efeitos adversos do agente microbiano de controle sobre mamíferos. Os principais aspectos a serem considerados são:

(1) Patogenicidade do agente de controle e de contaminantes microbianos;

(2) Infectividade/persistência do agente de controle e de contaminantes microbianos;

(3) Toxicidade do agente de controle, de contaminantes microbianos e de seus subprodutos.

A avaliação tóxico-patológica é feita através de uma série de testes, dividida em três fases distintas.

A Fase I consiste em uma bateria de testes de curta duração, onde o organismo teste (mamífero) recebe uma dose máxima única do agente de controle com o objetivo de se obter a máxima chance do agente de controle causar toxicidade, infectividade e patogenicidade. Se nenhum efeito adverso for observado na Fase I, não há necessidade de se realizar nenhum dos testes da Fase II e Fase III.

A Fase II, foi elaborada para avaliar uma situação particular, quando se observa toxicidade ou infectividade na Fase I, sem evidências de patogenicidade. Na Fase II estudos de toxicidade aguda são normalmente exigidos com o componente tóxico da preparação do agente de controle usado. Nas Fases II e III, estudos adicionais para avaliar efeito de toxicidade de preparações do agente biológico de controle deverão ser realizados de acordo com protocolos apropriados. Estudos subcrônicos de toxicidade / patogenicidade também constam da Fase II.

A Fase III contém testes para identificar efeitos adversos, particulares de: parasitos, de células, de mamíferos e só serão exigidos quando efeitos adversos forem observados na Fase II.

Os testes exigidos nas Fases I, II e III da Avaliação Tóxico-patológica estão contemplados na Tabela 2.1, 2.2 e 2.3, respectivamente.

PARTE III - AVALIAÇÃO DE DANOS SOBRE ORGANISMOS NÃO-VISADOS E COMPORTAMENTO AMBIENTAL DO AGENTE BIOLÓGICO DE CONTROLE

O objetivo é avaliar danos potenciais do agente a organismos indicadores que representam os principais grupos de organismos não-alvo. Esta avaliação também é feita através de testes estabelecidos em Fases. Na Fase I os organismos indicadores são submetidos a uma dose única máxima do produto biológico, estabelecendo-se um sistema em que a chance de expressão dos efeitos indesejáveis é máxima. A ausência de danos aos organismos indicadores nesta fase implica em um alto grau de confiança de que nenhum efeito adverso ocorrerá no uso real do agente de controle.

Se efeitos adversos significativos forem observados na Fase I, então, os testes da Fase II são realizados, onde a exposição potencial dos organismos não-alvo ao agente biológico de controle é estimada. Os testes desta Fase contemplam estudos de sobrevivência, persistência, multiplicação e dispersão do agente microbiano de controle, em diferentes ambientes.

Se os testes da Fase II mostrarem que pode haver exposição significativa dos organismos não-alvo ao agente de controle, então a Fase III torna-se necessária. Os testes da Fase III servem para determinar efeitos dose-resposta, ou certos efeitos crônicos.

Os testes da Fase IV, avaliam qualquer problema específico que não pôde ser resolvido nas Fases anteriores, e são realizados sob condições ambientais simuladas ou reais de campo, elaboradas caso-a-caso. Os testes requeridos em cada Fase são indicados nas Tabelas 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4.

ANEXO IV

INFORMAÇÕES RELATIVAS À AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL DE AGENTES BIOLÓGICOS DE CONTROLE A SEREM DIVULGADAS

NOME DA EMPRESA:

MARCA COMERCIAL:

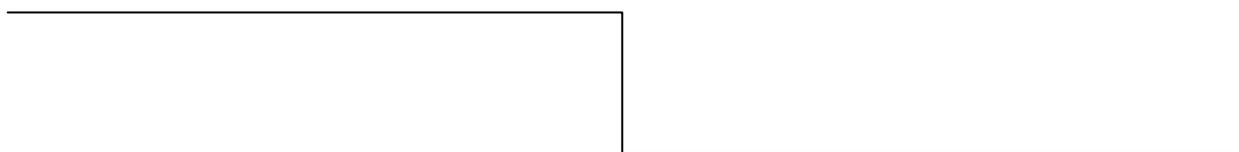
1 - Descrição do Produto: Nome comum do I.A.; Nome científico do I.A.; Classificação taxonômica; Classe de uso; Tipo de formulação; Concentração do I.A.; Modalidade de uso; Tipo(s) de aplicação; Restrição(ões) de uso; Prazo de validade.

2 - Características Físico-Químicas: Estado físico, aspecto, cor, odor; pH; Miscibilidade; Estabilidade (à luz solar, ao ar, a variações de temperatura e de pH).

3 - Características Tóxico-Patológicas sobre Organismos Não-Visados e Comportamento Ambiental

4 - Medidas para Proteção Ambiental: Recomendações quanto à aplicação; Recomendações quanto à armazenagem; Recomendações quanto ao transporte; Método de desativação; Descontaminação do solo/água; Descontaminação das embalagens; Destino final dos resíduos e embalagens; Telefones de emergência.

III ANEXO



MARINE POLLUTION BULLETIN

The International Journal for Marine Environmental Scientists, Engineers,
Administrators, Politicians and Lawyers

AUTHOR INFORMATION PACK

TABLE OF CONTENTS

● Description	p.1
● Audience	p.1
● Impact Factor	p.1
● Abstracting and Indexing	p.1
● Editorial Board	p.2
● Guide for Authors	p.2

DESCRIPTION

Marine Pollution Bulletin is concerned with the rational use of maritime and marine resources in estuaries, the seas and oceans, as well as with documenting marine pollution and introducing new forms of measurement and analysis. A wide range of topics are discussed as news, comment, reviews and research reports, not only on effluent disposal and pollution control, but also on the management, economic aspects and protection of the marine environment in general. A distinctive feature of *Marine Pollution Bulletin* is the number of different categories of articles which are published. Papers (*Reports*) form the core of the journal, while *Baselines* document measurements which are expected to have value in the future. *Reviews* are generally invited by the editors on subjects which cross traditional lines, but suggestions for topics are welcomed. *Viewpoints* are a less formal forum for scientists to comment freely on matters of relevant national and international importance. Other sections of the *Bulletin* include *News*, *New Products*, *Conference Reports*, *Conference Diary*, *Correspondence* and *Book Reviews*. Two volumes are published annually, one of which contains a series of special issues on topics of particular current interest. The importance and influence of these special issues, which address the major marine environmental concerns of our time, is increasingly being recognised not just by the wider scientific community, but also by environmental policy makers at national and international level.

AUDIENCE

Marine pollution environmental scientists, engineers, administrators, managers, politicians and lawyers.

IMPACT FACTOR

2011: 2.503 © Thomson Reuters Journal Citation Reports 2012

ABSTRACTING AND INDEXING

Aqualine Abstracts
BIOSIS
Cambridge Scientific Abstracts
Chemical Abstracts
Current Contents/ASCA
Current Contents/Agriculture, Biology & Environmental Sciences
EMBASE
EMBiology
Elsevier BIOBASE
Environmental Periodicals Bibliography
Fish and Fisheries Worldwide
GEOBASE
Health and Safety Science Abstracts

Marine Literature Review
Oceanographic Literature Review
Petroleum Abstracts
Science Citation Index
Scopus
Tox Abstr Environment Abstracts

EDITORIAL BOARD

Editor

Charles Sheppard, Dept. of Biological Sciences, University of Warwick, Gibbet Hill Road, Coventry, CV4 7AL, UK, **Email:** charles.sheppard@warwick.ac.uk

Baseline Editor

B.J. Richardson, Dept. of Biology and Chemistry, City University of Hong Kong, 83 Tat Chee Avenue, Kowloon, Hong Kong, **Email:** baseline@cityu.edu.hk

New Editor

P. Kingston, Ship Cottage, Low Causeway, Torryburn, Fife, KY12 8LP, UK, **Email:** p.f.kingston@hw.ac.uk

Editorial Board

A. Borja, Pasaia, Spain

P.M. Chapman, Burnaby, BC, Canada

G. Cognetti, Pisa, Italy

J.C. Dauvin, Wimereux, France

M. Elliott, Hull, UK

D.A. Holdway, Bundoora, VIC, Australia

P. Hutchings, Sydney, NSW, Australia

R.J. Law, Burnham-On-Crouch, UK

K.M.Y. Leung, Hong Kong, Hong Kong

M. Martin, Marposa, CA, USA

T. McClanahan, Mombassa, Kenya

B. Merten, London, UK

J. Pearce, Falmouth, MA, USA

D.J.H. Phillips, VIDAUBAN, France

J.W. Readman, Hoe, Plymouth, UK

K. Schiff, Costa Mesa, CA, USA

§. Tanabe, Matsuyama, Japan

R.S. Tjeerdema, Davis, CA, USA

V. Wepener, Auckland Park, Johannesburg, South Africa

GUIDE FOR AUTHORS

INTRODUCTION

Types of paper

Research Reports; Shorter Research Notes; Baseline Records of Contamination Levels; Viewpoint Articles; Letters to the Editor; Focus Articles (short reviews of 1500 words); Reviews.

BEFORE YOU BEGIN

Ethics in publishing

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/ethicalguidelines>.

Conflict of interest

All authors are requested to disclose any actual or potential conflict of interest including any financial, personal or other relationships with other people or organizations within three years of beginning the submitted work that could inappropriately influence, or be perceived to influence, their work. See also <http://www.elsevier.com/conflictsofinterest>.

Submission declaration and verification

Submission of an article implies that the work described has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. To verify originality, your article may be checked by the originality detection service CrossCheck <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

Contributors

Each author is required to declare his or her individual contribution to the article: all authors must have materially participated in the research and/or article preparation, so roles for all authors should be described. The statement that all authors have approved the final article should be true and included in the disclosure.

Changes to authorship

This policy concerns the addition, deletion, or rearrangement of author names in the authorship of accepted manuscripts:

Before the accepted manuscript is published in an online issue: Requests to add or remove an author, or to rearrange the author names, must be sent to the Journal Manager from the corresponding author of the accepted manuscript and must include: (a) the reason the name should be added or removed, or the author names rearranged and (b) written confirmation (e-mail, fax, letter) from all authors that they agree with the addition, removal or rearrangement. In the case of addition or removal of authors, this includes confirmation from the author being added or removed. Requests that are not sent by the corresponding author will be forwarded by the Journal Manager to the corresponding author, who must follow the procedure as described above. Note that: (1) Journal Managers will inform the Journal Editors of any such requests and (2) publication of the accepted manuscript in an online issue is suspended until authorship has been agreed.

After the accepted manuscript is published in an online issue: Any requests to add, delete, or rearrange author names in an article published in an online issue will follow the same policies as noted above and result in a corrigendum.

Copyright

Upon acceptance of an article, authors will be asked to complete a 'Journal Publishing Agreement' (for more information on this and copyright see <http://www.elsevier.com/copyright>). Acceptance of the agreement will ensure the widest possible dissemination of information. An e-mail will be sent to the corresponding author confirming receipt of the manuscript together with a 'Journal Publishing Agreement' form or a link to the online version of this agreement. Subscribers may reproduce tables of contents or prepare lists of articles including abstracts for internal circulation within their institutions. Permission of the Publisher is required for resale or distribution outside the institution and for all other derivative works, including compilations and translations (please consult <http://www.elsevier.com/permissions>). If excerpts from other copyrighted works are included, the author(s) must obtain written permission from the copyright owners and credit the source(s) in the article. Elsevier has preprinted forms for use by authors in these cases: please consult <http://www.elsevier.com/permissions>.

Retained author rights

As an author you (or your employer or institution) retain certain rights; for details you are referred to: <http://www.elsevier.com/authorsrights>.

Role of the funding source

You are requested to identify who provided financial support for the conduct of the research and/or preparation of the article and to briefly describe the role of the sponsor(s), if any, in study design; in the collection, analysis and interpretation of data; in the writing of the report; and in the decision to submit the article for publication. If the funding source(s) had no such involvement then this should be stated. Please see <http://www.elsevier.com/funding>.

Funding body agreements and policies

Elsevier has established agreements and developed policies to allow authors whose articles appear in journals published by Elsevier, to comply with potential manuscript archiving requirements as specified as conditions of their grant awards. To learn more about existing agreements and policies please visit <http://www.elsevier.com/fundingbodies>.

Open access

This journal offers you the option of making your article freely available to all via the ScienceDirect platform. To prevent any conflict of interest, you can only make this choice after receiving notification that your article has been accepted for publication. The fee of \$3,000 excludes taxes and other potential author fees such as color charges. In some cases, institutions and funding bodies have entered into agreement with Elsevier to meet these fees on behalf of their authors. Details of these agreements are available at <http://www.elsevier.com/fundingbodies>. Authors of accepted articles, who wish to take advantage of this option, should complete and submit the order form (available at <http://www.elsevier.com/locate/openaccessform.pdf>). Whatever access option you choose, you retain many rights as an author, including the right to post a revised personal version of your article on your own website. More information can be found here: <http://www.elsevier.com/authorsrights>.

Language Services

Manuscripts should be written in English. Authors who are unsure of correct English usage should have their manuscript checked by someone proficient in the language. Manuscripts in which the English is difficult to understand may be returned to the author for revision before scientific review. Authors who require information about language editing and copyediting services pre- and post submission please visit <http://www.elsevier.com/languagepolishing> or our customer support site at <http://epsupport.elsevier.com> for more

information. Please note Elsevier neither endorses nor takes responsibility for any products, goods or services offered by outside vendors through our services or in any advertising. For more information please refer to our Terms & Conditions: <http://www.elsevier.com/termsandconditions>.

Submission

Submission to this journal proceeds totally online and you will be guided stepwise through the creation and uploading of your files. The system automatically converts source files to a single PDF file of the article, which is used in the peer-review process. Please note that even though manuscript source files are converted to PDF files at submission for the review process, these source files are needed for further processing after acceptance. All correspondence, including notification of the Editor's decision and requests for revision, takes place by e-mail removing the need for a paper trail. Please submit your article via <http://ees.elsevier.com/mpb/>

Referees

Please submit, with the manuscript, the names, addresses and e-mail addresses of three potential referees. Note that the editor retains the sole right to decide whether or not the suggested reviewers are used.

Page charges

Marine Pollution Bulletin has no page charges.

PREPARATION

Use of wordprocessing software

It is important that the file be saved in the native format of the wordprocessor used. The text should be in single-column format. Keep the layout of the text as simple as possible. Most formatting codes will be removed and replaced on processing the article. In particular, do not use the wordprocessor's options to justify text or to hyphenate words. However, do use bold face, italics, subscripts, superscripts etc. When preparing tables, if you are using a table grid, use only one grid for each individual table and not a grid for each row. If no grid is used, use tabs, not spaces, to align columns. The electronic text should be prepared in a way very similar to that of conventional manuscripts (see also the Guide to Publishing with Elsevier: <http://www.elsevier.com/guidepublication>). Note that source files of figures, tables and text graphics will be required whether or not you embed your figures in the text. See also the section on Electronic artwork. To avoid unnecessary errors you are strongly advised to use the 'spell-check' and 'grammar-check' functions of your wordprocessor.

LaTeX

If the LaTeX file is suitable, proofs will be produced without rekeying the text. The article should preferably be written using Elsevier's document class 'elsarticle', or alternatively any of the other recognized classes and formats supported in Elsevier's electronic submissions system, for further information see <http://www.elsevier.com/wps/find/authorsview.authors/latex-ees-supported>. The Elsevier 'elsarticle' LaTeX style file package (including detailed instructions for LaTeX preparation) can be obtained from the Quickguide: <http://www.elsevier.com/latex>. It consists of the file: elsarticle.cls, complete user documentation for the class file, bibliographic style files in various styles, and template files for a quick start.

Essential title page information

- **Title.** Concise and informative. Titles are often used in information-retrieval systems. Avoid abbreviations and formulae where possible.
- **Author names and affiliations.** Where the family name may be ambiguous (e.g., a double name), please indicate this clearly. Present the authors' affiliation addresses (where the actual work was done) below the names. Indicate all affiliations with a lower-case superscript letter immediately after the author's name and in front of the appropriate address. Provide the full postal address of each affiliation, including the country name and, if available, the e-mail address of each author.
- **Corresponding author.** Clearly indicate who will handle correspondence at all stages of refereeing and publication, also post-publication. **Ensure that telephone and fax numbers (with country and area code) are provided in addition to the e-mail address; and the complete postal address. Contact detail; must be kept up to date by the corresponding author.**
- **Present/permanent address.** If an author has moved since the work described in the article was done, or was visiting at the time, a 'Present address' (or 'Permanent address') may be indicated as a footnote to that author's name. The address at which the author actually did the work must be retained as the main, affiliation address. Superscript Arabic numerals are used for such footnotes.

Abstract

A concise and factual abstract is required. The abstract should state briefly the purpose of the research, the principal results and major conclusions. An abstract is often presented separately from the article, so it must be able to stand alone. For this reason, References should be avoided, but if essential, then cite the author(s) and year(s). Also, non-standard or uncommon abbreviations should be avoided, but if essential they must be defined at their first mention in the abstract itself.

This should not exceed 150 words.

Graphical abstract

A Graphical abstract is optional and should summarize the contents of the article in a concise, pictorial form designed to capture the attention of a wide readership online. Authors must provide images that clearly represent the work described in the article. Graphical abstracts should be submitted as a separate file in the online submission system. Image size: Please provide an image with a minimum of 531 × 1328 pixels (h × w) or proportionally more. The image should be readable at a size of 5 × 13 cm using a regular screen resolution of 96 dpi. Preferred file types: TIFF, EPS, PDF or MS Office files. See <http://www.elsevier.com/graphicalabstracts> for examples. Authors can make use of Elsevier's Illustration and Enhancement service to ensure the best presentation of their images also in accordance with all technical requirements: Illustration Service.

Highlights

Highlights are mandatory for this journal. They consist of a short collection of bullet points that convey the core findings of the article and should be submitted in a separate file in the online submission system. Please use 'Highlights' in the file name and include 3 to 5 bullet points (maximum 85 characters, including spaces, per bullet point). See <http://www.elsevier.com/highlights> for examples.

Keywords

Immediately after the abstract, provide a maximum of 6 keywords, using American spelling and avoiding general and plural terms and multiple concepts (avoid, for example, "and", "of"). Where relevant these should include the main species concerned, the geographical area and the contaminant. Be sparing with abbreviations: only abbreviations firmly established in the field may be eligible. These keywords will be used for indexing purposes.

Database linking

Elsevier encourages authors to connect articles with external databases, giving their readers oneclick access to relevant databases that help to build a better understanding of the described research. Please refer to relevant database identifiers using the following format in your article: Database: xxxx (e.g., TAIR: AT1G01020; CCDC: 734053; PDB: 1XFN). See <http://www.elsevier.com/databaselinking> for more information and a full list of supported databases.

Artwork

Electronic artwork

General points

- Make sure you use uniform lettering and sizing of your original artwork.
- Save text in illustrations as 'graphics' or enclose the font.
- Only use the following fonts in your illustrations: Arial, Courier, Times, Symbol.
- Number the illustrations according to their sequence in the text.
- Use a logical naming convention for your artwork files.
- Provide captions to illustrations separately.
- Produce images near to the desired size of the printed version.
- Submit each figure as a separate file.

A detailed guide on electronic artwork is available on our website:

<http://www.elsevier.com/artworkinstructions>

You are urged to visit this site; some excerpts from the detailed information are given here.

Formats

Regardless of the application used, when your electronic artwork is finalised, please 'save as' or convert the images to one of the following formats (note the resolution requirements for line drawings, halftones, and line/halftone combinations given below):

EPS: Vector drawings. Embed the font or save the text as 'graphics'.

TIFF: Color or grayscale photographs (halftones): always use a minimum of 300 dpi.

TIFF: Bitmapped line drawings: use a minimum of 1000 dpi.

TIFF: Combinations bitmapped line/half-tone (color or grayscale): a minimum of 500 dpi is required. If your electronic artwork is created in a Microsoft Office application (Word, PowerPoint, Excel) then please supply 'as is'.

Please do not:

- Supply files that are optimised for screen use (e.g., GIF, BMP, PICT, WPG); the resolution is too low;
- Supply files that are too low in resolution;
- Submit graphics that are disproportionately large for the content.

Color artwork

Please make sure that artwork files are in an acceptable format (TIFF, EPS or MS Office files) and with the correct resolution. If, together with your accepted article, you submit usable color figures then Elsevier will ensure, at no additional charge, that these figures will appear in color on the Web (e.g., ScienceDirect and other sites) regardless of whether or not these illustrations are reproduced in color in the printed version. **For color reproduction in print, you will receive information regarding the costs from Elsevier after receipt of your accepted article.** Please indicate your preference for color: in print or on the Web only. For further information on the preparation of electronic artwork, please see <http://www.elsevier.com/artworkinstructions>. Please note: Because of technical complications which can arise by converting color figures to 'gray scale' (for the

printed version should you not opt for color in print) please submit in addition usable black and white versions of all the color illustrations.

Figure captions

Ensure that each illustration has a caption. Supply captions separately, not attached to the figure. A caption should comprise a brief title (**not** on the figure itself) and a description of the illustration. Keep text in the illustrations themselves to a minimum but explain all symbols and abbreviations used.

Tables

Number tables consecutively in accordance with their appearance in the text. Place footnotes to tables below the table body and indicate them with superscript lowercase letters. Avoid vertical rules. Be sparing in the use of tables and ensure that the data presented in tables do not duplicate results described elsewhere in the article.

References

Citation in text

Please ensure that every reference cited in the text is also present in the reference list (and vice versa). Any references cited in the abstract must be given in full. Unpublished results and personal communications are not recommended in the reference list, but may be mentioned in the text. If these references are included in the reference list they should follow the standard reference style of the journal and should include a substitution of the publication date with either 'Unpublished results' or 'Personal communication'. Citation of a reference as 'in press' implies that the item has been accepted for publication.

Reference management software

This journal has standard templates available in key reference management packages EndNote (<http://www.endnote.com/support/enstyles.asp>) and Reference Manager (<http://refman.com/support/rmstyles.asp>). Using plug-ins to wordprocessing packages, authors only need to select the appropriate journal template when preparing their article and the list of references and citations to these will be formatted according to the journal style which is described below.

Reference style

Text: All citations in the text should refer to:

1. *Single author:* the author's name (without initials, unless there is ambiguity) and the year of publication;
2. *Two authors:* both authors' names and the year of publication;
3. *Three or more authors:* first author's name followed by 'et al.' and the year of publication.

Citations may be made directly (or parenthetically). Groups of references should be listed first alphabetically, then chronologically.

Examples: 'as demonstrated (Allan, 2000a, 2000b, 1999; Allan and Jones, 1999). Kramer et al. (2010) have recently shown'

List: References should be arranged first alphabetically and then further sorted chronologically if necessary. More than one reference from the same author(s) in the same year must be identified by the letters 'a', 'b', 'c', etc., placed after the year of publication.

Examples:

Reference to a journal publication:

Van der Geer, J., Hanraads, J.A.J., Lupton, R.A., 2010. The art of writing a scientific article. *J. Sci. Commun.* 163, 51–59.

Reference to a book:

Strunk Jr., W., White, E.B., 2000. *The Elements of Style*, fourth ed. Longman, New York.

Reference to a chapter in an edited book:

Mettam, G.R., Adams, L.B., 2009. How to prepare an electronic version of your article, in: Jones, B.S., Smith, R.Z. (Eds.), *Introduction to the Electronic Age*. E-Publishing Inc., New York, pp. 281–304.

Video data

Elsevier accepts video material and animation sequences to support and enhance your scientific research. Authors who have video or animation files that they wish to submit with their article are strongly encouraged to include these within the body of the article. This can be done in the same way as a figure or table by referring to the video or animation content and noting in the body text where it should be placed. All submitted files should be properly labeled so that they directly relate to the video file's content. In order to ensure that your video or animation material is directly usable, please provide the files in one of our recommended file formats with a preferred maximum size of 50 MB. Video and animation files supplied will be published online in the electronic version of your article in Elsevier Web products, including ScienceDirect: <http://www.sciencedirect.com>. Please supply 'stills' with your files: you can choose any frame from the video or animation or make a separate image. These will be used instead of standard icons and will personalize the link to your video data. For more detailed instructions please visit our video instruction pages at <http://www.elsevier.com/artworkinstructions>. Note: since video and animation cannot be embedded in the print version of the journal, please provide text for both the electronic and the print version for the portions of the article that refer to this content.

Supplementary data

Elsevier accepts electronic supplementary material to support and enhance your scientific research. Supplementary files offer the author additional possibilities to publish supporting applications, high-resolution images, background datasets, sound clips and more. Supplementary files supplied will be published online alongside the electronic version of your article in Elsevier Web products, including ScienceDirect: <http://www.sciencedirect.com>. In order to ensure that your submitted material is directly usable, please provide the data in one of our recommended file formats. Authors should submit the material in electronic format together with the article and supply a concise and descriptive caption for each file. For more detailed instructions please visit our artwork instruction pages at <http://www.elsevier.com/artworkinstructions>.

Data at PANGAEA

Electronic archiving of supplementary data enables readers to replicate, verify and build upon the conclusions published in your paper. We recommend that data should be deposited in the data library PANGAEA (<http://www.pangaea.de>). Data are quality controlled and archived by an editor in standard machine-readable formats and are available via Open Access. After processing, the author receives an identifier (DOI) linking to the supplements for checking. As your data sets will be citable you might want to refer to them in your article. In any case, data supplements and the article will be automatically linked as in the following example: doi:10.1016/0016-7037(95)00105-9. Please use PANGAEA's web interface to submit your data (<http://www.pangaea.de/submit/>).

Submission checklist

The following list will be useful during the final checking of an article prior to sending it to the journal for review. Please consult this Guide for Authors for further details of any item.

Ensure that the following items are present:

One author has been designated as the corresponding author with contact details:

- E-mail address
- Full postal address
- Telephone and fax numbers

All necessary files have been uploaded, and contain:

- Keywords
- All figure captions
- All tables (including title, description, footnotes)

Further considerations

- Manuscript has been 'spell-checked' and 'grammar-checked'
- References are in the correct format for this journal
- All references mentioned in the Reference list are cited in the text, and vice versa
- Permission has been obtained for use of copyrighted material from other sources (including the Web)
- Color figures are clearly marked as being intended for color reproduction on the Web (free of charge) and in print, or to be reproduced in color on the Web (free of charge) and in black-and-white in print
- If only color on the Web is required, black-and-white versions of the figures are also supplied for printing purposes

For any further information please visit our customer support site at <http://support.elsevier.com>.

AFTER ACCEPTANCE

Use of the Digital Object Identifier

The Digital Object Identifier (DOI) may be used to cite and link to electronic documents. The DOI consists of a unique alpha-numeric character string which is assigned to a document by the publisher upon the initial electronic publication. The assigned DOI never changes. Therefore, it is an ideal medium for citing a document, particularly 'Articles in press' because they have not yet received their full bibliographic information. Example of a correctly given DOI (in URL format; here an article in the journal *Physics Letters B*): <http://dx.doi.org/10.1016/j.physletb.2010.09.059> When you use a DOI to create links to documents on the web, the DOIs are guaranteed never to change. One set of page proofs (as PDF files) will be sent by e-mail to the corresponding author (if we do not have an e-mail address then paper proofs will be sent by post) or, a link will be provided in the e-mail so that authors can download the files themselves. Elsevier now provides authors with PDF proofs which can be annotated; for this you will need to download Adobe Reader version 7 (or higher) available free from <http://get.adobe.com/reader>. Instructions on how to annotate PDF files will accompany the proofs (also given online). The exact system requirements are given at the Adobe site: <http://www.adobe.com/products/reader/tech-specs.html>. If you do not wish to use the PDF annotations function, you may list the corrections (including replies to the Query Form) and return them to Elsevier in an e-mail. Please list your corrections quoting line number. If, for any reason, this is not possible, then mark the corrections and any other comments (including replies to the Query Form) on a printout of your proof and return by fax, or scan the pages and e-mail, or by post. Please use this proof only for checking the typesetting, editing, completeness and correctness of the text, tables and figures. Significant changes to the article as accepted for publication will only be considered at this stage with permission from the Editor. We will do everything possible to get your article published quickly and accurately – please let us have all your corrections within 48 hours. It is important to

ensure that all corrections are sent back to us in one communication: please check carefully before replying, as inclusion of any subsequent corrections cannot be guaranteed. Proofreading is solely your responsibility. Note that Elsevier may proceed with the publication of your article if no response is received.

Offprints

The corresponding author, at no cost, will be provided with a PDF file of the article via e-mail. For an extra charge, paper offprints can be ordered via the offprint order form which is sent once the article is accepted for publication. The PDF file is a watermarked version of the published article and includes a cover sheet with the journal cover image and a disclaimer outlining the terms and conditions of use. Contributors to Elsevier journals are entitled to a 30% discount on most Elsevier books, if ordered directly from Elsevier.

AUTHOR INQUIRIES

For inquiries relating to the submission of articles (including electronic submission) please visit this journal's homepage. For detailed instructions on the preparation of electronic artwork, please visit <http://www.elsevier.com/artworkinstructions>. Contact details for questions arising after acceptance of an article, especially those relating to proofs, will be provided by the publisher. You can track accepted articles at <http://www.elsevier.com/trackarticle>. You can also check our Author FAQs at <http://www.elsevier.com/authorFAQ> and/or contact Customer Support via <http://support.elsevier.com>.