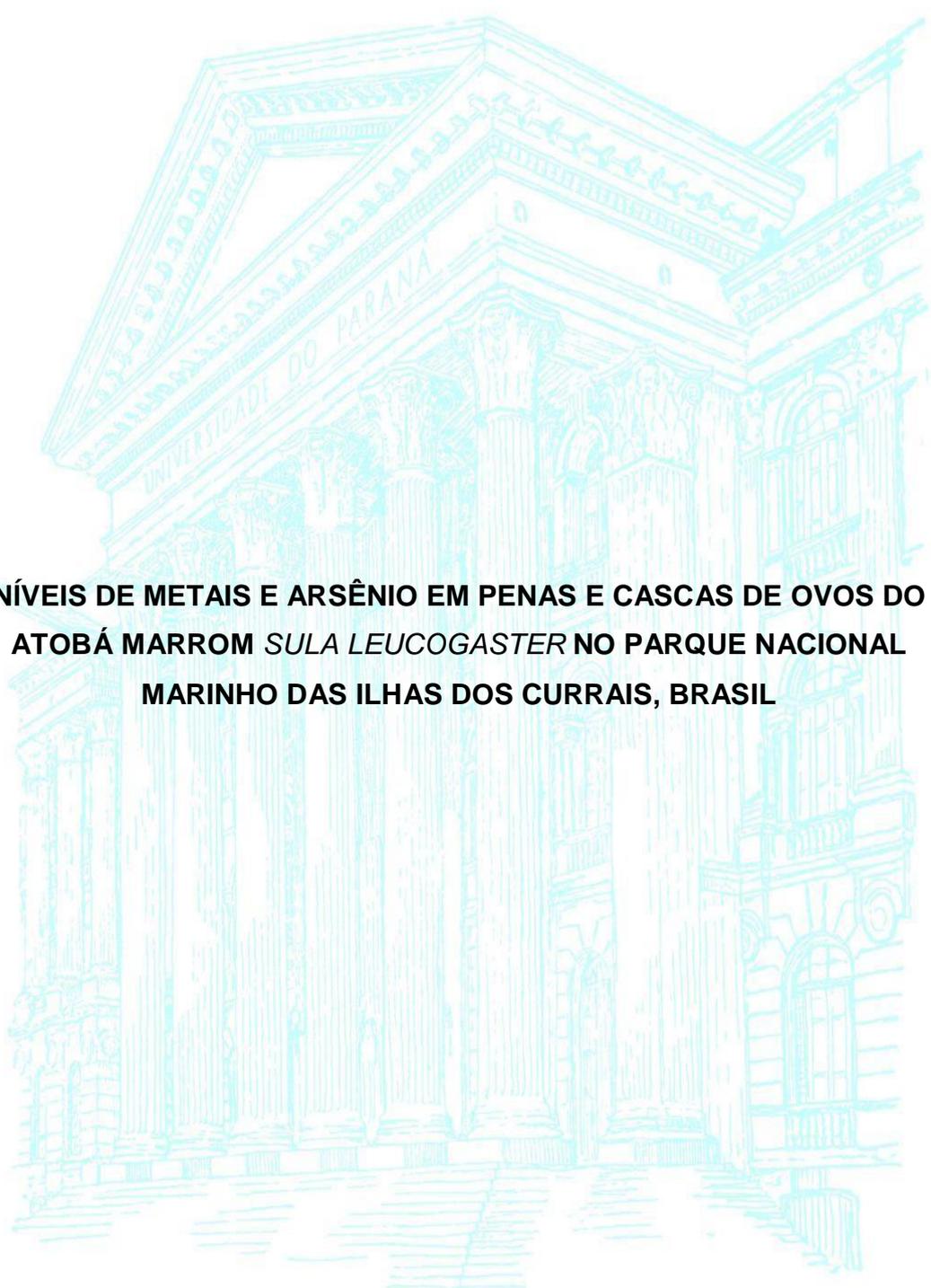


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
NATIELY NATALYANE DOLCI



**NÍVEIS DE METAIS E ARSÊNIO EM PENAS E CASCAS DE OVOS DO
ATOBÁ MARROM *SULA LEUCOGASTER* NO PARQUE NACIONAL
MARINHO DAS ILHAS DOS CURRAIS, BRASIL**

**PONTAL DO PARANÁ
2015**

NATIELY NATALYANE DOLCI

**NÍVEIS DE METAIS E ARSÊNIO EM PENAS E CASCAS DE OVOS DO
ATOBÁ MARROM *SULA LEUCOGASTER* NO PARQUE NACIONAL
MARINHO DAS ILHAS DOS CURRAIS, BRASIL**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção de Mestre em Sistemas Costeiros Oceânicos. Curso de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Dra. Eunice da Costa Machado

Co-orientador: Dr. Ricardo Krul

**PONTAL DO PARANÁ
2015**

CATALOGAÇÃO NA FONTE:
UFPR / SiBi - Biblioteca do Centro de Estudos do Mar
Liliam Maria Orquiza - CRB-9/712

D662n Dolci, Natiely Natalyane
Níveis de metais e arsênio em penas e cascas de ovos do atobá-marrom *Sula leucogaster* no Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais, Brasil. / Natiely Natalyane Dolci. – Pontal do Paraná, 2015.
35 f.; 29 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Eunice da Costa Machado.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

1. Aves marinhas. 2. Contaminação. 3. Metais. 4. Sulidae. 5. Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais. I. Título. II. Machado, Eunice da Costa. III. Universidade Federal do Paraná.

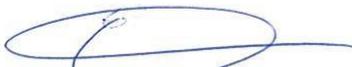
CDD 598.2924

Ata da sessão pública de Defesa de Dissertação para obtenção do grau de Mestra em Sistemas Costeiros e Oceânicos, área de concentração Biogeoquímica e Poluição Marinha. Aos trinta dias do mês de março de 2015, no anfiteatro do Centro de Estudos do Mar, às 13 horas, reuniu-se em sessão pública a Banca Examinadora da prova de Defesa de Dissertação da candidata ao Título de Mestra em Sistemas Costeiros e Oceânicos, **Natiely Natalyane Dolci**, composta pelos seguintes membros: Dra. Eunice da Costa Machado (FURG), como orientadora e presidente, Dr. Edison Barbieri (Instituto de Pesca) e Dr. Leandro Bugoni (FURG), como examinadores. Após os esclarecimentos prestados pelo candidato às arguições feitas pelos membros da Banca, o Sr. Presidente suspendeu temporariamente a sessão a fim de que a Banca se reunisse em sessão secreta para deliberar sobre o resultado. Reaberta a sessão, o Sr. presidente deu conhecimento a candidata que, de conformidade com o Art. 67 da Resolução 65/09 CEPE, a dissertação foi APROVADA, apenas condicionada à apresentação, no prazo de sessenta dias, da redação final com as alterações sugeridas.

Pontal do Paraná, 30 de março de 2015.



Dra. Eunice da Costa Machado (FURG)
Orientadora e Presidente



Dr. Edison Barbieri (Instituto de Pesca)
Membro Examinador



Dr. Leandro Bugoni (FURG)
Membro Examinador

Título da Dissertação: "*Níveis de metais e arsênio em penas e cascas de ovos de Sula leucogaster no Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais, Brasil*"

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus orientadores Eunice Machado e Ricardo Krul, pela fundamental orientação e apoio.

À Capes, pela concessão da bolsa.

Ao Centro de Estudos do Mar.

Ao Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade pela permissão para as coletas no Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais.

A todo o pessoal do Laboratório de Biogeoquímica Marinha, que estiveram sempre comigo, ouvindo as reclamações, me apoiando.

Ao Prof. Dr. Leandro Bugoni e Prof. Dr. Edison Barbieri por aceitarem participar da minha banca e contribuir com o meu trabalho.

Ao professor Renato Neto da UFES, por possibilitar todas as análises dos metais em seu laboratório, e ao Fabián Sá, por abdicar de todo o seu tempo para analisar todas as minhas amostras.

Ao professor Marco Grassi, por possibilitar as digestões das minhas amostras.

À Vanessa Santos, por me ajudar com todas as digestões.

À Fernanda Souza, por todo apoio com a parte de laboratório, com as tentativas de fazer as pazes com o ICP e por sempre me ajudar com todas as dúvidas.

A todas as pessoas que me ajudaram nas cansativas e belíssimas coletas em Currais: Lucas, Bruna, Adrian, Ick, Raphael, Danilo, Mirella e Iarema!

Ao Eliandro Gilbert, Guilherme Seiji e Bianca Possamai, por me auxiliarem sempre com as análises estatísticas.

Aos amigos e colegas do PGSISCO, em especial aos companheiros do GRR2008, por estarem sempre comigo. Mesmo os dias mais difíceis foram especiais e se tornaram mais fáceis com vocês por perto. Amo vocês!

A todos os funcionários do Centro de Estudos do Mar, em especial ao seu Agnaldo, Alexandre e Edinaldo por toda ajuda dada nesses dois anos.

A todos os professores do Centro de Estudos do Mar por todo o conhecimento transmitido e por me ajudar a tornar uma pessoa melhor.

Ao Lucas Soares, por todo o carinho e por estar sempre me apoiando e aturando, principalmente nesta fase final da dissertação. Você foi, em muitos momentos, minha âncora.

À minha família, por simplesmente tudo que eu sou. Agradeço por tudo que vocês são e representam pra mim.

A todos que contribuíram de alguma forma para que este trabalho fosse concluído.

A Deus, por me ajudar a enfrentar todos os desafios e por ser essa força maior que me incentiva todos os dias.

*Um desejo, não de ser ave,
Mas de poder
Ter não sei quê do voo suave
Dentro em meu ser.*

Fernando Pessoa

PREFÁCIO

A dissertação, apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Sistemas Costeiros e Oceânicos, pelo Programa da Pós-Graduação da Universidade Federal do Paraná (UFPR), segue as orientações do modelo proposto pelo manual do mestrando, no formato de artigo científico. Primeiramente, é apresentado um resumo segundo as normas da UFPR, e em seguida um artigo científico, de acordo com as exigências da revista pretendida para publicação. O presente estudo foi desenvolvido no Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais, Brasil, durante o período de fevereiro a outubro de 2014, com o objetivo de investigar os níveis de contaminação por metais e arsênio em *Sula leucogaster* no litoral paranaense, através da determinação de Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni e Zn em penas e cascas de ovos do atobá-marrom. Foram ainda avaliadas possíveis variações temporais nos níveis de contaminação em ovos e verificou-se se há diferença entre os níveis encontrados entre as diferentes matrizes.

RESUMO

Foram coletadas penas de 51 indivíduos adultos e 47 amostras cascas de ovos de *Sula leucogaster* no Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais, Brasil, entre fevereiro e outubro de 2014, para determinação da concentração dos seguintes elementos: Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni e Zn. As concentrações médias ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; peso seco) encontradas em penas e cascas de ovos, respectivamente, para todos os elementos foram: Al: 50,62 e 9,58; As: 0,35 e 2,37; Cd: 0,05 e 0,03; Co: 0,38 e 2,1; Cu: 15,12 e 0,99; Fe: 47,47 e 22,92; Mg: 815,71 e 1116,92; Ni: 0,29 e 11,85; e Zn: 94,16 e 1,98. Em geral, as concentrações médias da maioria dos elementos foram similares aos valores apresentados em estudos conduzidos em outras regiões, mas o As, Cd, Cu e Ni apresentaram níveis acima daqueles conhecidos por representarem efeitos negativos em aves. Em ambas as matrizes a concentração média de Mg foi a mais elevada dentre todos os elementos analisados, enquanto a menor média foi registrada para Cd. Os níveis médios de Al, Fe, Cu, Zn e Cd foram maiores em penas, enquanto os níveis mais elevados de Mg, Co, Ni e As ocorreram nas cascas dos ovos. No entanto, a comparação entre os níveis de metais e arsênio em cascas de ovos coletadas em diferentes estações do ano não revelou diferença significativa. Estudos futuros devem focar na especiação dos elementos, especialmente o As, que demonstrou ser um possível problema ao ambiente e à biota e identificar se a fonte para o incremento destes níveis é natural ou antrópica. Em adição, faz-se necessário amostrar tanto a casca quanto o conteúdo interno dos ovos, a fim de verificar se as diferenças previamente reportadas em outros estudos nos níveis dos elementos entre as diferentes matrizes também ocorre em ovos de atobá no Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais.

Palavras-chave: Aves marinhas, contaminação, metais, Sulidae, Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais.

ABSTRACT

Feathers of 51 adults and 47 eggshells samples of brown boobies *Sula leucogaster* were collected in Marine National Park of Currais Islands, Brazil, between February and October 2014 to determine the following element concentrations: Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni and Zn. The average concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; dry weight) found in feathers and eggshells, respectively, for all elements were: Al: 50,62 - 9,58; As: 0,35 - 2,37; Cd: 0,05 - 0,03; Co: 0,38 - 2,1; Cu: 15,12 - 0,99; Fe: 47,47 - 22,92; Mg: 815,71 - 1116,92; Ni: 0,29 - 11,85; and Zn: 94,16 - 1,98. In general, the average concentrations of most elements were similar to levels found in studies elsewhere, but As, Cd, Cu and Ni showed levels above those known to have negative effects on birds. In both arrays the average concentration of Mg was the highest among all the elements analyzed, while the lowest average was recorded for Cd. The average levels of Al, Fe, Cu, Zn and Cd were higher in feathers, whereas higher levels of Mg, Co, Ni and As occurred in eggshells. The comparison between metals and arsenic levels in eggshells collected in different seasons showed no significant difference. Future studies should focus on the speciation of elements, especially the As, which proved to be a potential problem to environment and biota and identify if the source to increase these levels is natural or anthropogenic.

Keywords: Seabirds, contamination, metals, Sulidae, Marine National Park of Currais Islands.

Sumário

Introdução	3
Materiais e Métodos	4
Área de estudo	4
Coleta de dados	6
Preparação das amostras.....	7
Procedimento analítico.....	8
Análises estatísticas	9
Resultados e Discussões	10
Níveis de metais e arsênio em penas	10
Níveis de metais e arsênio em cascas de ovos	15
Comparação dos níveis de metais e arsênio entre estações do ano	18
Diferenças entre tecidos	18
Correlação entre os metais e arsênio	19
Significância dos níveis.....	22
Conclusões	26
Referências	27

Níveis de metais e arsênio em penas e cascas de ovos do atobá marrom *Sula leucogaster* no Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais, Brasil.

Metals and Arsenic levels in feathers and eggshells of brown booby *Sula leucogaster* in Marine National Park of Currais Islands, Brazil.

Natiely Natalyane Dolci^{1*}; Fabian Sá²; Eunice da Costa Machado¹; Ricardo Krul¹, Renato Rodrigues Neto³.

¹Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná, Av. Beira-Mar, s/n, CEP: 83255976, Caixa Postal 50.002, Pontal do Sul – Pontal do Paraná, PR, Brasil.

²Fundação Ceciliano Abel de Almeida, Rodovia ES-010, Km 16, s/n, Coqueiral, CEP: 29199010 – Aracruz, ES, Brasil.

³Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Humanas e Naturais, Departamento de Oceanografia e Ecologia, Campus Universitário Goiabeiras, Av. Fernando Ferrari, 514, Universidade Federal do Espírito Santo, Goiabeiras, CEP: 29075910 – Vitória, ES, Brasil.

*Autor para correspondência: natidolcii@gmail.com; fone: +554198383580

Abstract Feathers of 51 adults and 47 eggshells samples of brown boobies *Sula leucogaster* were collected in Marine National Park of Currais Islands, Brazil, between February and October 2014 to determine the following element concentrations: Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni and Zn. The average concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; dry weight) found in feathers and eggshells, respectively, for all elements were: Al: 50,62 - 9,58; As: 0,35 - 2,37; Cd: 0,05 - 0,03; Co: 0,38 - 2,1; Cu: 15,12 - 0,99; Fe: 47,47 - 22,92; Mg: 815,71 - 1116,92; Ni: 0,29 - 11,85; and Zn: 94,16 - 1,98. In general, the average concentrations of most elements were similar to levels found in studies elsewhere, but As, Cd, Cu and Ni showed levels above those known to have negative effects on birds. In both arrays the average concentration of Mg was the highest among all the elements analyzed, while the lowest average was recorded for Cd. The average levels of Al, Fe, Cu, Zn and Cd were higher in feathers, whereas higher levels of Mg, Co, Ni and As occurred in eggshells. The comparison between metals and arsenic levels in eggshells collected in different seasons showed no significant difference. Future studies should focus on the speciation of elements, especially the As, which proved to be a potential problem to environment and biota and identify if the source to increase these levels is natural or anthropogenic.

Keywords Seabirds, contamination, metals, Sulidae, Marine National Park of Currais Islands.

Introdução

As aves marinhas podem ser particularmente adequadas para investigar a presença e os efeitos potenciais de contaminantes no ambiente marinho. Devido a sua localização na cadeia trófica como predadores de topo, que as torna suscetíveis para a bioacumulação de poluentes, e a sua alta longevidade, as aves são consideradas excelentes indicadores de mudanças ambientais e são comumente utilizadas como traçadoras de poluição marinha e costeira (Sepúlveda e González-Acuña 2014). Estão suscetíveis a uma ampla gama de poluentes presentes no ar, água e alimentação, sendo a ingestão de alimentos e de água as principais vias de exposição (Burger e Gochfeld 2004). Uma vez ingeridos, os poluentes podem ser armazenados em diversos tecidos, eliminados diretamente através de excretas, ovos e cascas de ovos, depositados em glândulas uropigianas e glândulas de sal ou ainda sequestrados em penas (Burger e Gochfeld 1985; Burger 1993; Lam et al. 2005; Burger et al. 2009; Trefry et al. 2013).

As taxas de transferência de metais para os ovos estão positivamente correlacionadas com a concentração nos tecidos das fêmeas e são capazes de representar os locais de exposição dos adultos (Burger 1993; Nyholm 1998). Desta forma, os níveis de contaminantes encontrados em ovos tendem a refletir a absorção em indivíduos do sexo feminino no curto período antes da postura do ovo (Becker 1989; Dietrich et al. 1997) e podem ser utilizados para avaliar a contaminação da cadeia alimentar na região próxima à colônia, onde o alimento foi obtido no período pré-postura (Becker et al. 2003). Além disso, permitem também uma avaliação dos padrões geográficos e temporais de contaminação, bem como uma análise de tendências de longo prazo (Becker et al. 2003).

Estudos que fornecem detalhes acerca da concentração de contaminantes em tecidos de aves marinhas normalmente requerem ou o abate das aves para a obtenção de amostras ou a utilização de oportunidades de aves encontradas mortas (Becker et al. 2003). Amostras de penas e ovos têm sido amplamente utilizadas para avaliar a exposição de aves marinhas a metais, pois apresentam diversas vantagens metodológicas em relação a outros tecidos, como matrizes de fácil e rápida obtenção, não invasivas, que proporcionam análises de séries temporais, menor interferência aos indivíduos durante a coleta e possibilidade de reamostragens sistemáticas (Burger 2013).

Sula leucogaster, também conhecida como atobá-marrom, é uma espécie de ave marinha amplamente distribuída em todos os oceanos tropicais e subtropicais e nidifica tanto em ilhas oceânicas remotas quanto em regiões costeiras (Nelson 1978). No Brasil,

é encontrada reproduzindo desde Santa Catarina até os Penedos de São Pedro e São Paulo (Sick 1997; Both e Freitas 2001). O atobá-marrom utiliza grande diversidade de presas capturadas por meio de mergulhos, além de ser comumente observada forrageando o excedente da pesca ou a captura incidental de barcos pesqueiros (Schreiber e Norton 2002). Durante o período reprodutivo os indivíduos desta espécie forrageiam principalmente de peixes e lulas obtidos nas proximidades da colônia (Kohlrausch 2003; Coelho et al. 2004).

Estudos realizados no Complexo Estuarino de Paranaguá, uma das principais áreas utilizadas pelo atobá-marrom para alimentação no litoral do Paraná (Krul 2004), verificaram níveis acima do limiar crítico estabelecido pela legislação ambiental de arsênio (As), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) em sedimentos (Sá et al. 2006; Choueri et al. 2009), de As, Cu e Zn em ostras *Crassostrea rhizophorae* (Castello 2010) e de As em bagres *Cathorops spixii* e *Genidens genidens* (Angeli et al. 2013). Além destes, metais como o cádmio (Cd) também são motivo de preocupação geral devido à sua presença já conhecida em ambiente marinho. Entretanto, o status de contaminação por tais elementos em aves marinhas no litoral do Paraná ainda não havia sido avaliado e estudos globais normalmente não abrangem metais considerados menos potencialmente tóxicos, como o alumínio (Al), cobalto (Co), ferro (Fe) e magnésio (Mg). No Brasil, apenas Ferreira (2010) avaliou níveis de elementos traço a partir de amostras de tecidos de *S. leucogaster*, e a utilização de penas e cascas de ovos de atobá-marrom para análises de metais e arsênio é inédita no Brasil. Sendo assim, o presente trabalho pretendeu preencher esta lacuna investigando os níveis de contaminação por metais e arsênio em *Sula leucogaster* no litoral paranaense, através da determinação de Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni e Zn em penas e cascas de ovos do atobá. Pretendeu-se ainda avaliar possíveis variações temporais nos níveis de contaminação em ovos do atobá-marrom e verificar se há diferença entre os níveis encontrados em penas e cascas de ovos.

Materiais e Métodos

Área de estudo

O litoral paranaense apresenta limite com São Paulo, ao norte, no Canal do Varadouro (25°12'S) e com Santa Catarina, ao sul, na foz do Rio Saí-Guaçu (25°58'S) (Angulo 1993). Em sua porção norte está localizado o Complexo Estuarino de Paranaguá

(CEP) (Fig. 1) (25°16' e 25°34'S; 48°17' e 48°42'W), composto basicamente por dois eixos de orientação: um na porção leste-oeste, denominado Baía de Paranaguá, com 56 km de extensão, e outro na porção norte-sul, denominado Baía das Laranjeiras, com cerca de 30 km de extensão. Além destes, outros segmentos menores estão inseridos neste complexo estuarino, como as Baías de Guaraqueçaba, Antonina, Pinheiros, Itaquí, Benito e Rio Medeiros (Lamour et al. 2004). Apesar de sua grande importância ecológica, econômica e social, representada por extensas áreas de manguezais, atividades de pesca, aquicultura e turismo, o CEP apresenta influência de agentes antrópicos em decorrência de instalações industriais, aporte de efluentes domésticos e da presença do maior porto para exportação de grãos da América do Sul, onde também são movimentados produtos industriais, fertilizantes, minerais e derivados de petróleo (Marone et al. 2000; Noernberg 2001; Kolm et al. 2002; Choueri et al. 2009; Liebzeit et al. 2011; Angeli et al. 2013). Como resultado das intensas atividades portuárias, as dragagens realizadas periodicamente também contribuem para os impactos negativos na região (Sá 2003). Além disso, o município de Paranaguá conta com áreas urbanizadas sem saneamento básico e lixão sem convenção sanitária legal (Lautert et al. 2006). Áreas que apresentam relativamente menor pressão ambiental são encontradas na região da Baía de Antonina, onde há uma instalação portuária local e o desenvolvimento de atividades agrícolas. Em adição, está prevista a instalação de uma nova área portuária na desembocadura do complexo estuarino, no município de Pontal do Paraná (Sá 2008).

Na plataforma continental do Paraná localiza-se o Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais (25°44'S e 48°22'W) (criado em 2013) (Fig. 1), terceiro desta categoria no Brasil. É formado por um grupo de três ilhas que distam, aproximadamente, seis milhas náuticas do balneário Praia de Leste, município de Pontal do Paraná, centro-sul do litoral paranaense. As amostragens foram conduzidas na maior dentre as ilhas, Ilha Grapirá, localizada na porção leste do arquipélago.

O Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais apresenta grande relevância ecológica, pois abriga importantes colônias de atobás *Sula leucogaster*, tesoueiros *Fregata magnificens*, gaivotas *Larus dominicanus*, trinta-réis-de-bico-vermelho *Sterna hirundinacea*, socós *Nycticorax nycticorax* e garças-brancas-grandes *Ardea alba*, que se mantêm ativas durante o ano todo. O atobá-marrom reproduz durante todo o ano, sendo constatado o maior número de aves em atividade reprodutiva entre os meses de fevereiro a maio (Borzzone et al. 1994; Krul et al. 1994).

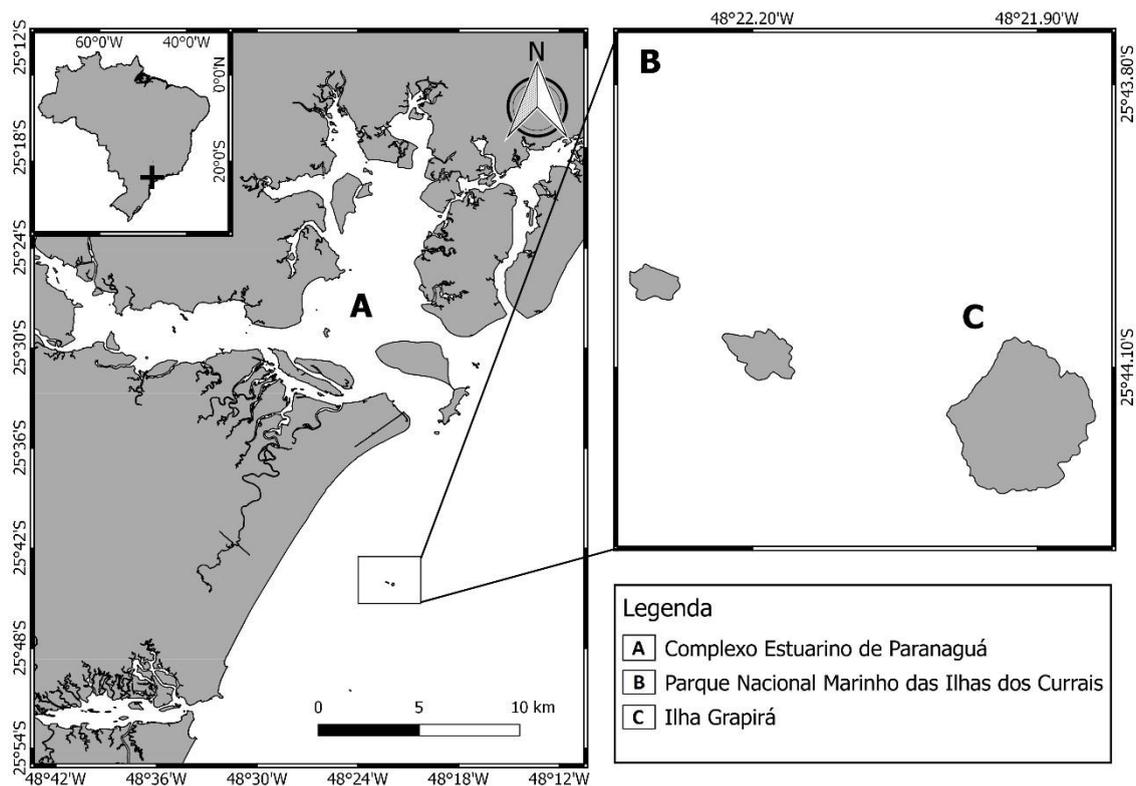


Fig. 1 Localização do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) e do Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais no litoral do estado do Paraná. Em destaque o CEP (A), o Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais (B) e a Ilha Grapirá (C)

Coleta de amostras

Foi percorrido um trajeto descrito por Krul (1999), que abrange toda a área utilizada pelo atobá-marrom para nidificação na Ilha Grapirá. Para análise dos metais foram coletadas as retrizes externas de 51 indivíduos adultos de atobás presentes nos ninhos, não havendo separação por gênero, e 47 amostras de cascas de ovos recém eclodidos encontrados nos ninhos das aves. Quando não encontrados ovos já eclodidos, ovos inteiros foram coletados, quebrados e o conteúdo interno foi descartado. A postura do atobá é caracterizada por um ou dois ovos e ocorre, em média, com cinco dias de diferença (Dorward 1962). Esse assincronismo induz ao fratricídio, situação em que o primeiro filhote a eclodir mata ou expulsa do ninho o segundo, independente dos recursos alimentares disponíveis (Nelson 1978). Sendo assim, a coleta de ovos inteiros somente foi realizada em ninhos que apresentavam dois ovos e apenas o menor ovo, por ser normalmente o segundo a ser posto (Mollering 1972), foi coletado, reduzindo, assim, os efeitos nestas populações 20).

As amostragens das cascas dos ovos foram realizadas nos meses de fevereiro, maio, agosto e outubro de 2014, totalizando 47 amostras. Devido à dificuldade em coletar todas as amostras de penas em uma única campanha, uma vez que a maioria das aves pode voar com a aproximação dos ninhos, as penas foram coletadas ao longo de todas as campanhas amostrais, totalizando 51 amostras. Todo o material coletado foi armazenado em frascos de acrílico previamente lavados e devidamente identificados e mantidos em freezer até posterior análise em laboratório.

Preparação das amostras

A metodologia utilizada para preparação das amostras para análise de metais em penas foi adaptada de Dauwe et al. (2000) e Burger et al. (2009) e para as cascas de ovos a metodologia foi adaptada de Abduljaleel et al. (2011).

Em laboratório, as penas foram lavadas alternadamente com água ultrapura e acetona (P.A. 99,5%) por pelo menos três vezes para remoção de contaminações externas, e colocadas em frascos de acrílico livres de metal. Após serem colocadas em estufa (60°C) durante 24 h, as penas foram cortadas em pedaços de até 2 mm e aproximadamente 0,05 g de cada amostra foi submetida à digestão em forno microondas (Microwave Digestion System – Milestone) com HNO₃ (65%) e H₂O₂ (30%) na proporção de 6:4. Após o resfriamento as amostras foram armazenadas a 4°C até a análise.

Para análise dos metais nas cascas de ovos, estas foram lavadas abundantemente com água ultrapura para remoção de todas as impurezas externas e o conteúdo interno do ovo que estivesse aderido à casca e, então, secas em estufa (60°C) durante 24 h. Após serem trituradas em gral de ágata, aproximadamente 0,5 g de cada amostra foi submetida à digestão em forno microondas, conforme descrito acima, e armazenadas a 4°C até a análise.

Para garantir a isenção de contaminação e interferência nos resultados pelo material e vidraria utilizados nos procedimentos analíticos, todos os materiais associados à coleta das amostras, extração e análise de metais foram cuidadosamente limpos em detergente Extran neutro (2%) por pelo menos 24 h e lavados abundantemente com água deionizada. Em seguida, foram imersos em HNO₃ (10%) durante pelo menos 48 h, lavados com água ultrapura, secos em capela de fluxo laminar e armazenados em sacos

plásticos até posterior utilização. Todos os reagentes utilizados eram de alto grau de pureza (Merck) e a água utilizada era ultra-purificada (Milli-Q system, Millipore, USA).

Procedimento analítico

Para cada amostra foram mensuradas as concentrações de Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni e Zn utilizando Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) (Agilent - 7500 CX). Todas as concentrações são expressas em ppm ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). A precisão analítica foi verificada utilizando brancos, padrões de calibração inicial e análise de dois materiais certificados (NRCC – National Research Council of Canada), DORM-3 (proteína de peixe) e DOLT-4 (fígado de cação). As concentrações obtidas para o material certificado e a percentagem de recuperação das amostras são mostrados na Tabela 1. Em pelo menos 80% dos elementos analisados as concentrações obtidas para o material certificado estavam em concordância com os níveis certificados. Os limites de detecção e de quantificação para cada elemento são apresentados na Tabela 2. Para amostras cujos níveis estiveram abaixo do limite de quantificação foi calculada a média aritmética entre o limite de detecção e o limite de quantificação.

Tabela 1 Concentrações (média aritmética \pm desvio padrão) de metais no material certificado, concentrações obtidas para o material certificado ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e percentagem de recuperação obtida para cada elemento analisado

Elemento	Valor Certificado (DORM-3)	Valor obtido em laboratório (DORM-3)	Recuperação (%)	Valor Certificado (DOLT-4)	Valor obtido em laboratório (DOLT-4)	Recuperação (%)
Al*	1700	1501,43 \pm 20,13	88,32	200	58,98 \pm 6,15	29,49
As	6,88 \pm 0,30	6,62 \pm 0,18	99,93	9,66 \pm 0,62	8,83 \pm 0,13	91,44
Cd	0,290 \pm 0,020	0,25 \pm 0,04	86,57	24,3 \pm 0,8	22,57 \pm 0,73	92,88
Co*	-	-	-	0,25	0,17 \pm 0,02	96,17
Cu	15,5 \pm 0,63	17,09 \pm 4,31	110,25	31,2 \pm 1,1	39,10 \pm 2,80	125,33
Fe	347 \pm 20	309,13 \pm 74,45	89,09	1833 \pm 75	1703,72 \pm 120,67	92,95
Mg*	-	-	-	1500	1397,55 \pm 81,81	93,17
Ni	1,28 \pm 0,24	1,24 \pm 0,18	96,57	0,97 \pm 0,11	0,62 \pm 0,02	63,77
Zn	51,3 \pm 3,1	49,77 \pm 1,86	97,02	116 \pm 6,0	116,30 \pm 0,59	100,26

*Valor de informação

Tabela 2 Elementos analisados, limites de detecção (LD) ($\mu\text{g.g}^{-1}$), limites de quantificação (LQ) ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e coeficientes de determinação (r^2)

	LD	LQ	r^2
Al	0,207	0,684	0,999
As	0,025	0,083	0,999
Cd	0,006	0,019	0,999
Cu	0,156	0,514	0,999
Fe	0,065	0,216	0,999
Mg	0,094	0,31	0,999
Ni	0,171	0,565	0,999
Zn	0,02	0,067	0,999

Análises estatísticas

As análises estatísticas dos dados foram conduzidas utilizando o ambiente R STUDIO (0.98.1091). Os dados foram testados quanto a sua normalidade utilizando o teste de Shapiro-Wilk (Teste-W). Para atingir a normalidade, quando necessário, os dados foram transformados usando Box-Cox. A comparação entre as médias dos elementos obtidas nas cascas de ovos durante as quatro amostragens realizadas entre diferentes estações foi feita através de análise de variância ANOVA unifatorial. Para comparação das concentrações médias obtidas entre penas e cascas de ovos, o teste não paramétrico de Mann-Whitney foi realizado. O teste de correlação de Spearman (r_s) foi utilizado para avaliar possíveis relações entre os elementos analisados em cada matriz. Correção de Bonferroni foi utilizada para evitar erros derivados da múltipla comparação.

Resultados e Discussões

Níveis de metais e arsênio em penas

As concentrações dos elementos analisados em penas de indivíduos adultos de atobás e os níveis reportados em penas de aves marinhas em estudos conduzidos em outras partes do mundo são apresentados nas Tabela 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3 Concentrações (média aritmética \pm desvio padrão) de metais e arsênio ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, peso seco) em penas de indivíduos adultos e cascas de ovos de *Sula leucogaster* coletadas no Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais. A coluna da direita compara as diferenças usando ANOVA

	Penas (n=51)	Cascas de ovos (n=47)	(p)
Al	50,62 \pm 31,27	9,58 \pm 5,23	<0,001
As	0,35 \pm 0,18	2,37 \pm 1,01	<0,001
Cd	0,05 \pm 0,06	0,03 \pm 0,03	0,004
Co	0,38 \pm 0,52	2,10 \pm 0,31	<0,001
Cu	15,12 \pm 15,70	0,99 \pm 0,48	<0,001
Fe	47,47 \pm 36,33	22,92 \pm 8,77	<0,001
Mg	815,71 \pm 199,36	1116,92 \pm 153,33	<0,001
Ni	0,29 \pm 0,23	11,85 \pm 2,92	<0,001
Zn	94,16 \pm 21,23	1,98 \pm 3,06	<0,001

Tabela 4 Concentrações médias ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) de metais e arsênio reportados em penas de aves marinhas em outras regiões do mundo. Para trabalhos que relatam níveis de metais e arsênio em mais de uma espécie de ave, são dadas as faixas das concentrações médias inferior e superior para cada elemento. <LD: Abaixo do limite de detecção do método

Localização	Espécie	Al	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mg	Ni	Zn	Referência
Chilsando Island (Coreia do Sul)	<i>Larus crassirostris</i>	10,4	-	0,14	-	4,16	92,1	-	-	46,5	Kim e Oh (2015)
Hara Biosphere Reserve (Irã)	<i>Phalacrocorax carbo</i> <i>Larus dominicanus</i> e	-	-	0,027	-	9,51	-	-	-	159,7	Mirsanjari et al. (2014)
Talcahuano (Chile)	<i>Leucophaeus pipixcan</i>	-	0,64- 0,75	0,03- 0,15	-	4,20- 19,5	-	-	-	-	Sepúlveda e Gonzalez-Acuña (2014)
Hara Biosphere Reserve (Irã)	<i>Larus heuglini</i>	-	-	1,16	0,5	4,58	171,85	-	-	45,66	Mansouri et al. (2012)
Plataforma Patagônica (Argentina)	<i>Procellaria aequinoctialis</i>	-	-	<LD	-	5,89	72,56	-	-	75,98	Seco Pon et al. (2012)
Parque Nacional das Ilhas Atlânticas de Galiza (Espanha)	<i>Phalacrocorax aristotelis</i> e <i>Larus michahellis</i>	-	-	-	-	1,5- 10,0	-	-	-	104,2-206,5	Moreno et al. (2011)
Florianópolis (Brasil)	<i>Larus dominicanus</i>	-	-	0,072	4,48	13,3	-	-	5,92	68,97	Barbieri et al. (2010)
Yeongjong Island (Coreia do Sul)	Aves costeiras <i>Pygoscelis</i>	-	-	0,38-1,13	-	4,08-10,4	-	-	-	67,9-103	Kim e Koo (2008)
Ilhas Shetland do Sul (Antártida)	<i>papua</i> e <i>P. antarctica</i>	26-46	<0,6- 4	<0,15-0,43	0,19- 0,25	16-19	42-56	981- 1108	0,65-0,84	75-106	Metcheva et al. (2006)

	<i>Sula sula e</i>										
Atol Midway (Pacífico Central)	<i>Fregata magnificens</i>	-	0,125-0,158	0,051-0,204	-	-	-	-	-	-	Burger e Gochfeld (2000a)
	<i>Rynchops</i>										
Long Island (EUA)	<i>niger</i>	-	-	0,031-0,098	-	25,44-29,42	-	-	-	-	Burger e Gochfeld (1992)
Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais (Brasil)		50,62	0,35	0,05	0,38	15,12	47,47	815,71	0,29	94,16	Presente estudo

Os níveis de As em penas de atobás coletadas neste trabalho variaram de 0,11 a 0,97 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e são altos comparados aos registrados em penas de atobás-do-pé-vermelho *Sula sula* e tesoureiros *Fregata magnificens* no Atol Midway, norte do oceano Pacífico (Burger e Gochfeld 2000a). Níveis mais elevados de As são apresentados no Chile, em penas de gaivotas *Larus dominicanus* e *Leucophaeus pipixcan* (Sepúlveda e Gonzalez-Acuña 2014). Angeli et al. (2013) identificaram níveis de As em bagres no Complexo Estuarino de Paranaguá acima do limite permitido pela legislação. Apesar de não fazerem parte da dieta específica do atobá (Krul 2004), bagres são peixes de hábitos demersais e podem facilmente bioacumular contaminantes em seus tecidos. Similarmente, o atobá frequentemente se alimenta de peixes demersais descartados pela pesca de arrasto de camarões nas águas costeiras do Paraná (Krul 2004), podendo estar concomitantemente ingerindo níveis de As elevados. Apesar de a fonte dos elevados níveis de As para as aves do Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais não ter sido determinada, três hipóteses podem ser consideradas como fontes potenciais (Sá et al. 2006): a) forte enriquecimento natural de As na região, provenientes de rochas enriquecidas com tal elemento; b) o intenso tráfego de navios no Porto de Paranaguá, atividades periódicas de dragagens e embarcações com tinta anti-incrustante; c) o aterramento de um antigo pátio usado pelo Porto Barão de Teffé, no município de Antonina, como depósito de carvão, após o encerramento das suas atividades; d) a presença de uma indústria de fertilizantes fosfatados instalada a oeste do Porto de Paranaguá, com um píer auxiliar para o desembarque da matéria prima (apatita), onde o arsênio pode substituir parte do grupo fosfato (Sá, 2003; Abouzeid, 2008).

Cádmio esteve acima do limite de quantificação em apenas 39% das amostras (0,0065 – 0,29 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e o nível médio obtido em penas de atobás neste estudo é o mais baixo dentre todos os elementos analisados. É menor que os registrados em penas de gaivotas *Larus heuglini* na costa sul do Irã (Mansouri et al. 2012), Charadriiformes na Coreia do Sul (Kim e Koo 2008), gaivotas *L. dominicanus* no litoral de Santa Catarina (Barbieri et al. 2010) e de gaivotas *L. crassirostris* na Coreia do Sul (Kim e Oh 2015), e similar aos relatados em penas de atobás *S. sula* e tesoureiros *F. magnificens* no Atol Midway (Burger e Gochfeld 2000a), gaivotas *L. dominicanus* e *L. pipixcan* no Chile (Sepúlveda e González-Acuña 2014) e talha-mares *Rynchops niger* na costa norte-americana (Burger e Gochfeld 1992). Níveis inferiores de Cd foram reportados na costa sul do Irã em penas de mergulhões *Phalacrocorax carbo* (Mirsanjari et al. 2014). Em geral, níveis mais elevados de Cd são encontrados em aves que se alimentam principalmente de lulas, como os albatrozes, em comparação com aquelas cuja dieta é baseada em peixes (Cherel e Klages, 1997; Muirhead e Furness, 1988). Uma vez que o atobá se alimenta predominantemente de peixes (Krul 2004), os baixos níveis de Cd neste estudo podem estar em parte relacionadas com a predominância de itens ícticos na sua alimentação. Por outro lado, os estudos anteriores nos sedimentos (Sá et al. 2006; Choueri et al. 2009), ostras e peixes (Castello, 2010; Angeli et al. 2013) sugerem que o Cd não representa um problema para a biota do CEP.

Os níveis de Cu obtidos no presente estudo variaram de 3,25 a 1083,24 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e a concentração média é inferior ou similar aos níveis obtidos na costa sul do Brasil, em penas de gaivotas *L. dominicanus* (Barbieri et al. 2010), no Chile, em penas de gaivotas *L. dominicanus* e *L. pipixcan* (Sepúlveda e González-Acuña 2014) e na costa norte americana utilizando penas de talha-mares *Rynchops niger* (Burger e Gochfeld 1992). Níveis inferiores são encontrados em penas de mergulhões *P. carbo* (Mirsanjari et al. 2014) no Irã, *P. aristotelis* e gaivotas *L. michahellis* no litoral da Espanha (Moreno et al. 2011) e de Charadriiformes no litoral sul coreano (Kim e Koo 2008). Em relação ao Zn, os níveis obtidos neste estudo variam de 62,30 a 181,58 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e a sua concentração média é similar àquelas reportadas em penas de aves Charadriiformes na Coréia do Sul (Kim e Koo 2008). Para a costa sul do Brasil, no entanto, a concentração média registrada em penas de *L. dominicanus* por Barbieri et al. (2010) é menor, bem como os níveis reportados por Kim e Oh (2015) em penas de *L. crassirostris* na Coréia do Sul e por Mansouri et al. (2012) em penas de *L. heuglini* no Irã. Níveis mais elevados foram encontrados em poucos trabalhos, como no litoral da Espanha, utilizando penas de *P. aristotelis* e *L. michahellis* (Moreno et al. 2011) e na costa do Irã, em penas de *L. heuglini* (Mansouri et al. 2012). Cu e Zn são elementos essenciais que são regulados homeostaticamente em níveis ideais por mecanismos fisiológicos na maioria dos organismos, sendo acumulados em porfirinas e enzimas (Bowen 1979). Além disso, as baixas concentrações destes metais em penas de atobá podem também refletir baixos níveis de metalotioneínas em penas, proteínas de baixo peso molecular que possuem alta capacidade de se ligar a metais (Scheuhammer 1987).

A concentração média de Ni (0,01 – 1,13 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nas amostras de penas dos atobás é inferior aos níveis previamente reportados no litoral de Santa Catarina, em penas de *L. dominicanus* (Barbieri et al. 2010), no entanto, devido às diferenças temporais e espaciais na abundância e disponibilidade de presas, gaivotas *L. dominicanus* frequentemente alteram sua dieta natural para itens de origem antrópica provenientes de lixões (Yoda et al. 2012), podendo acarretar no acúmulo de contaminantes em seus tecidos. Apesar das elevadas concentrações de Ni registradas anteriormente em sedimentos do CEP (Sá et al. 2006; Choueri et al. 2009), altos níveis de metais em sedimentos não fornecem uma base efetiva para estimar os potenciais danos à biota e, portanto, não representam riscos toxicológicos por si só. A toxicidade só ocorre quando tais elementos se encontram na sua forma biodisponível e a bioacumulação destes elementos, por sua vez, inclui complexos processos que são regulados por diversos fatores bióticos e abióticos (Moore e Rammamoorthy 1983; Foulkes, 1990). Portanto, é possível que os elevados níveis de Ni anteriormente reportados em sedimentos do CEP não estejam na sua forma biodisponível e, portanto, não estejam representando uma ameaça para as aves marinhas.

Embora haja uma considerável atenção dedicada ao As, Cd, Cu, Ni e Zn em ambientes marinhos, há relativamente poucos estudos sobre o Al, Co, Fe e Mg. Apenas recentemente os níveis destes metais e seus efeitos sobre a biota foram relatados e mais dados são necessários antes que seja possível uma

interpretação mais profunda dos dados. Os níveis de Al nas amostras de penas variaram de 11,35 a 147,92 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e a concentração média obtida é superior aos níveis relatados por Kim e Oh (2015) em penas de *L. crassirostris* na Coreia do Sul. As concentrações de Co apresentam pouca variação (0,04 – 2,56 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e o nível médio é alto comparado ao relatado por Mansouri et al. (2012) na costa do Irã em penas de *L. heuglini* e em penas de gaivotas *L. dominicanus* na costa sul do Brasil (Barbieri et al. 2010).

Os níveis de Fe variaram de 0,075 a 188,64 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Sua concentração média é inferior às concentrações obtidas em penas *L. crassirostris* na Coreia do Sul (Kim e Oh 2015) e de *L. heuglini* no Irã (Mansouri et al. 2012). As concentrações de Mg em penas de atobás, por sua vez, são as maiores em comparação com os demais elementos neste trabalho e apresentaram grande variação (491,26 – 1395,64 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). No entanto, a concentração média é inferior aos níveis médios previamente relatados em penas de pinguins *Pygoscelis papua* e *P. antarctica* na Ilha Livingston, Antártida (Metcheva et al. 2006).

Níveis de metais e arsênio em cascas de ovos

Devido à pouca informação acerca da concentração de metais em cascas de ovos de aves marinhas disponível na bibliografia, os resultados foram muitas vezes comparados com dados de outros grupos de aves. Ainda assim, a maioria dos estudos relata níveis de contaminantes no conteúdo interno do ovo e não na sua casca, dado sua importância devido ao valor nutricional e sua função no desenvolvimento embrionário (Surai 2002). A Tabela 3 apresenta a concentração média dos 9 elementos analisados em cascas de ovos de atobá e a Tabela 5 resume os níveis de metais e arsênio reportados em ovos de aves em estudos conduzidos em outras partes do mundo.

Tabela 5 Concentrações médias ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de metais e arsênio reportados em ovos de aves em outras regiões do mundo. Para trabalhos que relatam níveis de metais e arsênio em mais de uma espécie de ave, são dadas as faixas das concentrações médias inferior e superior

Localização	Espécie	Matriz	Al	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mg	Ni	Zn	Referência
Condrinton (Antígua e Barbuda)	<i>Fregata magnificens</i>	Conteúdo	9,61	-	0,1	-	5,24	-	-	0,24	10,98	Trefry et al. (2013)
Livingston Island (Antártida)	<i>Pygoscelis papua ellsworthii</i>	Casca	28,96	<0,3	<0,05	-	1,24	13,95	818	<0,05	4,07	Metcheva et al. (2011)
Ilhas Aleutas (Alasca)	<i>Larus glaucescens</i>	Conteúdo	-	0,126	0,084	-	-	-	-	-	-	Burger et al. (2009)
Hong Kong (China)	<i>Sterna anaethetus</i>	Casca	-	0,39	0,002	0,39	1,23	-	-	-	2,35	Lam et al. (2005)
		Conteúdo	-	1,38	0,002	0,02	3,92	-	-	-	47,62	
Hong Kong (China)	<i>Egretta garzetta</i> e <i>Nycticorax nycticorax</i>	Casca	-	-	0,008	0,355-	1,11-1,6	-	-	-	5,39-9,63	Lam et al. (2004)
		Conteúdo	-	<LD-0,22	<LD-0,001	0,356	6,28-6,58	-	-	-	39,87-	
				0,010-	0,002-	0,02-0,03					51,38	
Flórida (EUA)	<i>Aphelocoma coerulescens</i>	Conteúdo	-	0,017	0,003	-	-	-	-	-	-	Burger et al. (2004)
New Jersey (EUA)	<i>Sterna hirundo</i>	Conteúdo	-	0,14-0,38	0,001-	-	-	-	-	-	-	Burger e Gochfeld (2003)
					0,017							
New Jersey (EUA)	Charadriiformes	Conteúdo	-	0,1-0,529	0,002-	-	-	-	-	-	-	Burger (2002)
					0,005							
Long Island (EUA)	<i>Sterna dougallii</i>	Conteúdo	-	-	0,021-	-	-	-	-	-	-	Gochfeld e Burger (1998)
					0,189							
Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais (Brasil)	<i>Sula leucogaster</i>	Casca	9,58	2,37	0,03	2,1	0,99	22,92	1116,92	11,85	1,98	Presente Estudo

As análises mostraram níveis de As variando entre 0,06 e 3,20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e a média foi aproximadamente vinte vezes mais elevada que os níveis registrados em gaivotas *Larus glaucescens* no Alasca (Burger et al. 2009) e cerca de cinco vezes maior que a maior média reportada por Lam et al. (2005) em ovos de trinta-réis *Sterna anaethetus* na China e Burger (2002) em ovos de aves marinhas Charadriiformes no litoral dos Estados Unidos. A combinação dos elevados níveis de As encontrados em ambas as matrizes sugere que este elemento apresenta tanto a capacidade de acumular em penas quanto de excretar em cascas de ovos e provavelmente reflete altas concentrações de As no sangue do atobá.

Cádmio esteve acima do limite de quantificação em 44% das amostras (0,0065 – 0,14 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e o nível médio obtido em cascas de ovos de atobás neste estudo é o mais baixo dentre todos os elementos analisados. A concentração média de Cd registrada neste estudo é inferior aos dados obtidos em fragatas *F. magnificens* em Antígua e Barbuda (Tefry et al. 2013) e *L. glaucescens* no Alasca (Burger et al. 2009). No entanto, níveis inferiores são relatados por Lam et al. (2005) em ovos de *S. anaethetus* na China e por Burger (2002) em ovos de Charadriiformes nos Estados Unidos. A transferência alimentar de Cd para o ovo é muito baixa e só ocorre a partir da ingestão de 48 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de Cd na dieta (Leach et al. 1979). Sell (1975) e White e Finley (1978), no entanto, relatam que pouco Cd é transferido das aves para os ovos, independentemente dos níveis consumidos através da dieta. Assim, baixos níveis de Cd em ovos não necessariamente refletem uma baixa ingestão de Cd pelas aves. Penas de filhotes podem ser melhores indicadoras dos níveis dietéticos de Cd, uma vez que a carga de contaminantes em aves jovens é proveniente do alimento fornecido pelos pais ou dos níveis sequestrados nos ovos durante o seu desenvolvimento (Burger e Gochfeld 2004).

Os estudos relacionados à contaminação por Al, Co, Cu, Fe, Mg, Ni e Zn em ovos de aves marinhas são escassos, o que dificulta a interpretação e discussão dos dados. O nível de Al nas cascas dos ovos variou de 2,27 a 26,22 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e a concentração média é similar aos níveis relatados em ovos de *F. magnificens* em Antígua e Barbuda. A concentração média de Co (1,26 – 2,63 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) em cascas de ovos de atobás no presente estudo foi maior que os níveis obtidos em cascas de ovos de *S. anaethetus* em Hong Kong, na China (Lam et al. 2005), enquanto os níveis de Cu em cascas de ovos de atobá (0,24 – 2,31 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) são menores que os registrados em ovos de *F. magnificens* em Antígua e Barbuda (Trefry et al. 2013) e de *S. anaethetus* na China (Lam et al. 2005). No entanto Lam et al. (2005) revelam em seus estudos que as concentrações de metais presentes no conteúdo interno do ovo e que efetivamente são transferidas para o filhote, podem ser maiores que o registrado em sua casca, e isso deve servir de alerta.

Em relação ao Fe, a concentração média (12,53 – 42,56 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) obtida nos ovos dos atobás é superior aos níveis relatados nas cascas de ovos de pinguins *Pygoscelis papua ellsworthii* (Metcheva

et al. 2011). O elemento Mg, por sua vez, apresentou níveis altos (510,82 – 1393,13 $\mu\text{g.g}^{-1}$) em comparação aos registrados em cascas de ovos de *P. papua ellsworthii* (Metcheva et al. 2011).

A concentração média de Ni (8,18 – 17,96 $\mu\text{g.g}^{-1}$) obtida neste trabalho é quase cinquenta vezes mais elevada que a registrada por Trefry et al. 2013 em fragatas *F. magnificens* no Parque Nacional de Condrington, o maior e mais bem conservado complexo de zonas úmidas de Antígua e Barbuda (Environment Division Antigua e Barbuda 2009). Dado ao fato de que as amostras no presente estudo também foram coletadas em uma área bem preservada e protegida pela legislação, essa discrepância pode ter ocorrido devido às diferenças nos processos fisiológicos e biológicos das espécies, como hábitos alimentares, crescimento e reprodução (Kim e Koo 2008). Porém, os dados disponíveis sobre este metal em ovos de aves são insuficientes para uma avaliação mais abrangente.

Os níveis de Zn (0,023 – 13,37 $\mu\text{g.g}^{-1}$) encontrados no presente estudo são inferiores aos registrados no conteúdo interno dos ovos de *F. magnificens* (Trefry et al. 2013) e similares aos relatados por Lam et al. (2005) em cascas de ovos de *S. anaethetus* na China. No entanto, o mesmo estudo aponta que os níveis de Zn em ovos de aves podem ser mais elevados no conteúdo interno do que na casca, o que explica a diferença entre os níveis obtidos em ovos de atobás e fragatas. Em adição, essa diferença entre os níveis de Zn nas diferentes matrizes dos ovos também chama a atenção para possíveis transferências de níveis mais elevados de Zn para o filhote do que os registrados neste trabalho.

Comparação dos níveis de metais e arsênio entre estações do ano

Um conjunto de dados sobre os níveis de contaminantes que se estende ao longo de um ano são úteis para determinar se as fontes destes compostos são intermitentes ou pontuais. No entanto, a comparação dos níveis de metais e arsênio em cascas de ovos coletadas em diferentes estações do ano através da análise de variância ANOVA não revelou diferença significativa ($p>0,05$), o que reflete, provavelmente, a ausência de fontes de metais e arsênio que afetem, sazonalmente, as aves marinhas no litoral paranaense.

Diferenças entre tecidos

Diferenças significativas ($p<0,05$) foram encontradas quando comparados os níveis dos metais e arsênio entre as diferentes matrizes analisadas. Considerando as médias aritméticas, as concentrações

de Al, Fe, Cu, Zn e Cd foram maiores em penas, enquanto Mg, Co, Ni e As ocorreram em níveis mais elevados nas cascas dos ovos.

Aves podem excretar contaminantes diretamente ou sequestrá-los em suas penas. Adicionalmente, fêmeas podem excretar os níveis excedentes em ovos e suas cascas (Burger, 1993; Burger et al. 2009; Tefry et al. 2013; Sepúlveda e González-Acuña 2014). As diferenças nos níveis de metais e arsênio entre as diferentes matrizes possivelmente reflete a capacidade de alguns destes elementos, como o Al, Fe, Cu, Zn e Cd, serem melhor sequestrados nas penas em relação aos ovos. Os níveis de metais e arsênio em penas são derivados a partir dos níveis presentes na circulação sanguínea durante o período em que as penas são formadas. Durante seu período de formação, elementos essenciais e elementos tóxicos não essenciais podem ser fornecidos à pena em crescimento, e aqueles com afinidade para os grupos sulfidríla da proteína de queratina são susceptíveis a serem sequestrados nas penas (Burger 1996). Apesar de outros trabalhos considerarem a contaminação externa como uma possível explicação para níveis mais elevados de determinados elementos em penas (Dauwe et al. 2003; Becker et al. 2003), o protocolo de limpeza utilizado no presente estudo minimiza esta possibilidade.

Correlação entre os metais e arsênio

Aplicando a correção de Bonferroni, as correlações entre os níveis de metais e arsênio em penas e cascas de ovos para todo o conjunto de dados (Tabela 6) foram significativas ($p < 0,001$) para apenas 4 das 36 possíveis. Assim, para indivíduos de atobás do Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais, metais e arsênio foram, em sua maioria, não correlacionados.

Nas penas, níveis de Al foram positivamente correlacionados com Mg, ao passo em que o As se correlacionou negativamente com Ni e positivamente com Cu (Tabela 6). O Cd, por sua vez, apresentou correlação positiva apenas com Co. Nas cascas dos ovos, correlações positivamente significativas ocorreram entre As e Ni; e Fe e Ni e correlações negativas foram encontradas entre os elementos As e Cd; e Cd e Cd e Co.

As explicações para as correlações encontradas em penas e cascas de ovos de atobás não são relatadas neste estudo, no entanto, é importante examinar com cuidado tais correlações, uma vez que a presença de um determinado elemento pode potencializar ou reduzir o efeito do outro.

Tabela 6 Correlação dos níveis de metais e arsênio em penas e cascas de ovos de *S. leucogaster* no Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais. São dados: rho (p-valor).
NS: Não significativo

	Al	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mg	Ni	Zn
Penas									
Al		NS	NS	NS	NS	0,39 (0,004)	0,62 (<0,001)	NS	NS
As			NS	-0,47 (0,01)	0,54 (<0,001)	0,33 (0,01)	-0,40 (0,003)	-0,52 (0,0009)	NS
Cd				0,73 (0,0003)	NS	NS	NS	NS	NS
Co					NS	NS	NS	NS	NS
Cu						0,29 (0,03)	NS	-0,33 (0,04)	NS
Fe							NS	NS	-0,28 (0,04)
Mg								0,35 (0,03)	NS
Ni									NS
Zn									

Ovos

Al	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
As		-0,76 (<0,001)	NS	NS	0,31 (0,0317)	NS	0,55 (<0,001)	NS
Cd			-0,8 (<0,001)	NS	NS	NS	NS	NS
Co				NS	NS	NS	NS	NS
Cu					-0,37 (0,01)	0,35 (0,01)	-0,37 (0,008)	NS
Fe						NS	0,56 (<0,001)	0,37 (0,01)
Mg							-0,39 (0,006)	NS
Ni								NS
Zn								

Tabela 6 Continuação.

Significância dos níveis

A avaliação da importância dos níveis de contaminantes em tecidos de aves marinhas requer conhecimento dos níveis em tecidos que estão associados a efeitos adversos. Estudos em laboratórios têm sido utilizados para identificar níveis de metais e arsênio que resultam em efeitos adversos no comportamento, fisiologia ou sucesso reprodutivo de aves. Porém, muitos destes estudos apresentam apenas as doses e efeitos, mas não analisam os níveis em tecidos (Burger et al 2009).

O As foi considerado pela Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR 2007) a mais perigosa dentre 275 substâncias tóxicas. Ocorre naturalmente no ambiente na forma de sulfetos e como complexos de sulfuretos de Fe, Ni e Co em decorrência do intemperismo natural das rochas e solos. Em atividades humanas é encontrado em pigmentos, pesticidas, herbicidas, desfolhantes, conservantes de madeira, usinas siderúrgicas, usinas movidas a carvão e fundições (Eisler 1988). Casos de envenenamento por As em vertebrados normalmente incluem efeitos como falta de coordenação muscular, diminuição da hiperatividade, problemas respiratórios, gastrointestinais e cardiovasculares (Eisler 1988). Os níveis de As em organismos vivos são geralmente $<1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Eisler 1988) e normalmente estão presentes em uma forma orgânica inofensiva (Woolson 1975). Portanto, a concentração média de As em penas no presente estudo ($0,35 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) provavelmente reflete concentrações normais de As em aves marinhas e está abaixo dos níveis em que impactos biológicos podem ocorrer ($2-10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; Eisler 1988). Nas cascas dos ovos, no entanto, o nível médio de As ($2,37 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) está dentro da faixa considerada prejudicial. No entanto, a concentração total de um elemento é uma informação limitada, principalmente sobre os danos potenciais sobre a biota. As propriedades físicas, químicas e biológicas são dependentes da sua forma química (Burguera e Burguera 1993). O As pode ser encontrado em quatro estados de oxidação e em formas orgânicas ou inorgânicas, sendo os compostos inorgânicos mais tóxicos que os orgânicos e espécies trivalentes mais tóxicas que as pentavalentes. Desta forma, a especiação química do As deve ser futuramente considerada em trabalhos para melhor avaliação do seu risco potencial para o atobá.

O Cd é um metal não essencial que possui uma variedade de fontes antropogênicas, como a sua utilização em fundições e em produtos comerciais como baterias, tintas e estabilizadores plásticos (Furness 1996). É teratogênico, carcinogênico e possivelmente mutagênico (Eisler 1985), podendo causar efeitos subletais e

comportamentais, como danos testiculares e nefrológicos, alteração comportamental, supressão da produção de ovos e afinamento da casca dos ovos quando em níveis elevados (Furness 1996). O nível médio de Cd encontrado em penas de atobás neste estudo ($0,1 \mu\text{g.g}^{-1}$) está dentro da faixa reportada em penas de aves marinhas, que é geralmente inferior a $0,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Burger 1993). Ovos de falcões oriundos de ninhos bem sucedidos apresentaram níveis de $0,015$ a $0,24 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Cd (Snyder et al. 1973), enquanto os níveis presentes em fígados de aves coletadas a partir de duas colônias de papagaios-do-mar *Fratercula arctica* em declínio populacional foram de $12,9$ a $22,3 \mu\text{g.g}^{-1}$. No entanto, a causa das mortes dos indivíduos não foi determinada (Parslow et al. 1972). A ingestão de Cd pode resultar na inibição da absorção intestinal de Ca (Hamilton e Smith 1978) e, desta forma, níveis elevados de Cd podem apresentar efeitos reprodutivos representativos em aves, uma vez que as fêmeas necessitam de um grande estoque de Ca nos ossos durante o período de produção de ovos (Simkiss 1961).

Como resultado de testes em laboratório, Eisler (1985) estimou que uma concentração de aproximadamente $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ (peso úmido) de Cd nos rins está associada a efeitos adversos em aves. Apesar de os níveis em penas ainda não terem sido determinados a partir de estudos em laboratório, Burger (1993), utilizando um fator de conversão, sugere que os níveis associados a efeitos adversos variam de $0,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ em petréis a $2 \mu\text{g.g}^{-1}$ em trinta-réis. Portanto, os níveis de Cd encontrados em cascas de ovos ($0,06 \mu\text{g.g}^{-1}$) de atobá no Parque Nacional Marinho de Currais estão abaixo dos níveis estimados de efeitos negativos em trinta-réis e petréis, mas os níveis registrados nas penas ($0,11 \mu\text{g.g}^{-1}$) são próximos daqueles apontados para efeitos potenciais em petréis. Scheuhammer (1987) cita que até mesmo relativamente pequenas elevações nos níveis de Cd na dieta de aves podem ser tóxicas se as aves forem expostas durante um tempo suficientemente longo. Em adição, é de conhecimento que as aves acumulam o excesso de Cd em dois órgãos principais, fígado e rim, sendo o rim considerado o órgão crítico na toxicidade de Cd (Leach et al. 1979; Cain et al. 1983). Em outros tecidos os níveis de Cd tendem a ser muito inferiores, exceto em casos em que a ave tenha sido recentemente exposta a altos níveis de Cd (Scheuhammer 1987). Além disso, os níveis de Cd em penas são muitas vezes pouco correlacionados com os níveis em tecidos internos (Furness e Monaghan 1987). Desta forma, o nível médio obtido neste estudo pode não estar representando a concentração real deste metal no organismo.

O Cu constitui um elemento essencial aos organismos, cujo aporte em ambientes aquáticos ocorre principalmente em decorrência de atividades industriais, mineração,

efluentes urbanos, lixiviação de tintas anti-incrustantes, conservantes de madeira e fertilizantes agrícolas. No entanto, também ocorre naturalmente no ambiente aquático como produto do intemperismo e dissolução de minerais que contém cobre (Eisler 1998a). Há poucos dados na bibliografia sobre a toxicidade do Cu em aves selvagens, no entanto, aves habitantes de locais contaminados apresentaram entre 9-28 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Cu em seus ovos, músculos e conteúdo estomacal, de 43 a 53 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em rins, fezes e penas e aproximadamente 367 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em fígados (Eisler 1998a). Os níveis obtidos em cascas de ovos (0,99 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e penas (15,12 $\mu\text{g.g}^{-1}$) de atobás no presente estudo estão abaixo dos níveis reportados em aves de locais contaminados, no entanto, uma amostra de pena registrou concentração de 108,34 $\mu\text{g.g}^{-1}$, portanto, uma atenção especial deve ser tomada para este metal em futuros monitoramentos.

O Ni é um micronutriente essencial para o crescimento saudável da maioria dos vertebrados, mas pode apresentar efeitos reprodutivos e carcinogênicos quando ingerido em elevadas concentrações (Eisler 1998b). Abundante naturalmente na crosta terrestre, tem como principal fonte antropogênica para ambientes aquáticos a mineração, atividades de fundição, refinamento, processamento da liga de Ni, queima de combustíveis fósseis, incineração de resíduos e seu uso como catalisador em atividades industriais (ATSDR 2005a). Em ambientes não poluídos as concentrações de Ni normalmente variam de 0,1 a 2,0 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em diversos órgãos de aves, podendo ocasionalmente atingir 5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Eisler 1981; Outridge e Scheuhammer 1993). Em regiões contaminadas, os níveis médios de Ni relatados em penas de patos *Anas platyrhynchos*, ossos de trinta-réis *Sterna hirundo* e cascas de ovos de andorinhas *Tachycineta bicolor* é de 31-36 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Eisler, 1998). Apesar de os níveis máximos aceitáveis de Ni em ovos e penas de aves para prevenção de efeitos adversos sobre o crescimento e sobrevivência não serem apresentados na bibliografia, concentrações que excedem 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ nos rins e 3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ fígado associados a efeitos adversos por Eisler (1998b). Os níveis em cascas de ovos no presente estudo (11,85 $\mu\text{g.g}^{-1}$) estão acima daqueles encontrados em ambientes não poluídos e são próximos daqueles registrados em patos (0,7 – 12,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$), cujos valores já são passíveis de acumulação (Eisler 1998b). Portanto, uma atenção especial deve ser dada ao Ni.

O elemento Zn é um micronutriente essencial e sua incorporação pela biota independe da concentração no ambiente (ATSDR 2005b). As principais fontes de zinco para o ambiente aquático incluem efluentes de esgotos, incineração de lixo, atividades de mineração, produção de ferro e aço, combustão de madeira e emissões atmosféricas (ATSDR 2005b). Elevados níveis de Zn podem interferir no metabolismo normal do

pâncreas e nos ossos, sendo eles os alvos primários de intoxicação por Zn (Eisler, 1993). Por preferencialmente acumular nos ossos, o excesso de Zn induz a osteomalacia, um amolecimento dos ossos causada por deficiência de cálcio, fósforo e outros sais minerais (Kaji et al. 1988). Em aves marinhas, as concentrações de Zn normalmente estão entre 12 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em ovos e 88 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ no fígado. Envenenamento por Zn normalmente ocorre em aves cujo nível seja maior que 2,1 g/kg nos rins ou fígado (Eisler, 1993). A maioria dos estudos feitos em laboratório indica níveis relativos apenas à alimentação, mas não retrata as concentrações limites em tecidos, o que dificulta a comparação de dados. No entanto, os níveis de Zn em ovos apresentados neste trabalho, apesar de mais elevados que outros estudos, estão muito abaixo dos limites considerados problemáticos em rim e fígado.

A absorção pelo organismo de sais de Al ingeridos através da alimentação é muito pobre e a pequena quantidade que é absorvida é quase completamente removida do corpo através da excreção na urina, o que resulta em pouca ou nenhuma retenção de Al sob condições normais dos rins (Scheuhammer 1987). A sua toxicidade crônica é principalmente em função dos seus efeitos sobre a diminuição da produção de ovos, danos testiculares e nefrológicos e alteração nas respostas comportamentais e taxas de crescimento (Furness, 1996). Apesar disso, o potencial tóxico direto do Al é baixo e sua maior toxicidade ocorre principalmente em decorrência dos efeitos sobre a homeostase do cálcio (Ca) e do fósforo (P). (Scheuhammer 1987). O Al tem a capacidade de formar fosfatos insolúveis no trato gastrointestinal, reduzindo assim a biodisponibilidade de P, bem como a habilidade de deslocar Ca nos ossos sob condições de exposição a altos níveis de Al durante longos períodos. Nyholm e Myhrberg (1977) e Nyholm (1981) relatam deficiências na casca de ovo, redução no tamanho da ninhagem e alta taxa de mortalidade de *Ficedula hypoleuca*, espécie de ave insetívora. Níveis de Al acima de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (peso seco) em ossos são indicativos de exposição elevada a Al ou da diminuição da capacidade para excretar Al (Scheuhammer 1987), porém, os níveis em penas e ovos ainda não foram estabelecidos.

Há poucos estudos em laboratório para os outros metais em aves marinhas, tornando difícil uma interpretação da significância dos níveis obtidos neste estudo. Esta ausência de dados infere a importância da realização de mais estudos, tanto para análise dos efeitos de doses particulares quanto para determinação dos níveis de contaminantes em penas, cascas de ovos e outros tecidos.

Conclusões

Em geral, as concentrações médias da maioria dos elementos foram similares aos níveis apresentados em estudos conduzidos em outras regiões, porém, o As, Cd, Cu e Ni apresentaram níveis acima daqueles conhecidos por representarem efeitos negativos em aves. A insuficiência de dados referentes ao Al, Co, Fe e Mg sugere a necessidade de mais estudos não apenas para analisar os efeitos de doses particulares, mas também para examinar os níveis em penas, cascas de ovos e outros tecidos, permitindo assim a conversão entre as matrizes.

Em relação às diferentes matrizes analisadas, as concentrações médias de Al, Fe, Cu, Zn e Cd foram maiores em penas, enquanto os níveis mais elevados de Mg, Co, Ni e As ocorreram nas cascas dos ovos. No entanto, a comparação dos níveis de metais e arsênio em cascas de ovos coletadas em diferentes estações do ano não revelou diferença significativa. Relativo às correlações entre os níveis de metais e arsênio em penas e cascas de ovos, os níveis, em sua maioria, não foram correlacionados.

Estudos futuros no litoral do Paraná devem focar na especiação dos elementos, especialmente o As, que demonstrou ser um possível problema ao ambiente e à biota devido aos elevados níveis em penas e cascas de ovos, bem como em relação ao limiar crítico associado a efeitos adversos. É recomendado também identificar se a fonte para o incremento destes níveis é natural ou antrópica. Em adição, faz-se necessário amostrar tanto a casca quanto o conteúdo interno dos ovos, a fim de verificar se as diferenças previamente reportadas em outros estudos nos níveis dos elementos entre as diferentes matrizes também ocorre em ovos de atobá no Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais.

Por fim, o presente estudo demonstrou que penas e cascas de ovos de *Sula leucogaster* coletadas no Parque Nacional Marinho das Ilhas dos Currais podem ser utilizadas para monitorar os níveis de metais e arsênio no ambiente do litoral paranaense.

Agradecimentos

Ao Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) pela autorização (número da autorização/licença: 43949) para realização das coletas.

Referências

Abduljaleel, S. A., Shuhaimi Othman, M., Babji, A. (2011). Variation in trace elements levels among chicken, quail, Guinea fowl and pigeon eggshell and egg content. *Research Journal of Environmental Toxicology*, 5, 301–308.

Abouzeid, A. M. (2008). Physical and Thermal Treatment of Phosphate Ores – An Overview. *International Journal of Mineral Processing*, 85, 59–84.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2005a). Toxicological Profile for Nickel. US Public Health Service, Atlanta: GA, 1–351.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2005b). Toxicological Profile for Zinc. US Public Health Service, Atlanta: GA, 1–307.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2007). Toxicological Profile for Arsenic. US Public Health Service, Atlanta: GA, 1–499.

Angeli, J. L. F., Trevizani, T. H., Ribeiro, A., Machado, E. C., Figueira, R. C. L., Fraenzle, S., Wuenschmann, S. (2013). Arsenic and other trace elements in two catfish species from Paranaguá Estuarine Complex, Paraná, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 8333–8342.

Angulo, R. J. (1993). Morfologia e gênese das dunas frontais do litoral do estado do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 1 (23), 68–80.

Barbieri, E., Passos, E. A., Filippini, A., dos Santos, I. S., Garcia, C. A. B. (2010). Assessment of trace metal concentration in feathers of seabird (*Larus dominicanus*) sampled in the Florianopolis, SC, Brazilian coast. *Environmental Monitoring and Assessment*, 169, 631–638.

Becker, P. H. (1989). Seabirds as monitor organisms of contaminants along the German North Sea coast. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 43, 395–403.

Becker, P. H., Furness, R. W., Tasker, M. L. (2003). Seabirds as monitors of marine pollution. In M. L. Tasker, R. W. Furness (Eds.), *Seabirds as monitors of the marine environment* (pp. 3–25). Copenhagen: ICES Cooperative Research Report, 258.

Borzzone, C. A., Soares, C. R., Angulo, R. J. (1994). Aspectos geográficos, geomorfológicos e geológicos. In C. A. Borzzone, *Proposta para a categoria e o plano de*

manejo das ilhas oceânicas do litoral do Paraná (pp. 4–26). Pontal do Paraná: Universidade Federal do Paraná.

Both, R., & Freitas, T. R. O. (2001). A dieta de *Sula leucogaster*, *Anous stolidus* e *Anous minutus* no Arquipélago de São Pedro e São Paulo, Brasil. In J. B. Albuquerque, J. F. Candido Junior, F. C. Straube, A. L. Roos (Eds.), *Ornitologia e Conservação: da ciência às estratégias* (pp. 313–337). Tubarão: Unisul.

Bowen, H. J. M. (1979). *Environmental chemistry of the elements*. London: Academic Press, 269.

Brasil. Lei N° 12.829, de 20 de Junho de 2013.

Burger, J. (1993). Metals in avian feathers: Bioindicators of environmental pollution. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 5, 203–311.

Burger, J. (1996). Heavy metal and selenium levels in feathers of Franklin's gulls in interior North America. *The Auk*, 113(2), 399–407.

Burger J. (2002). Food chain differences affect heavy metals in bird eggs in Barnegat Bay, New Jersey. *Environmental Research Section A*, 90, 33–39.

Burger, J. (2013). Temporal trends (1989-2011) in levels of mercury and other heavy metals in feathers of fledgling great egrets nesting in Barnegat Bay, NJ. *Environmental Research*, 122, 11–17.

Burger, J., & Gochfeld, M. (1985). Comparison of nine heavy metals in salt gland and liver of Great Scaup (*Aythya marila*), Black Duck (*Anas rubripes*) and Mallard (*Anas platyrhynchos*). *Comparative Biochemistry and Physiology*, 81, 287–292.

Burger, J. & Gochfeld, M. (1992). Heavy Metal and Selenium Concentrations in Black Skimmers (*Rynchops niger*): Gender Differences. *Archives of Environmental Contaminations and Toxicology*, 23, 431–434.

Burger, J., & Gochfeld M. (1997). Risk, mercury levels, and birds: relating adverse laboratory effects to field biomonitoring. *Environmental Research*, 75, 160–172.

Burger, J., & Gochfeld, M. (2000a). Metal levels in feathers of 12 species of seabirds from Midway Atoll in the northern Pacific Ocean. *The Science of the Total Environment*, 257, 37–52.

Burger, J., & Gochfeld, M. (2000b). Metals in Albatross Feathers from Midway Atoll: Influence of Species, Age, and Nest Location. *Environmental Research Section A*, 82, 207–221.

Burger, J., & Gochfeld, M. (2003). Spatial and temporal patterns in metal levels in eggs of common terns (*Sterna hirundo*) in New Jersey. *The Science of the Total Environment*, 311, 91–100.

- Burger, J., & Gochfeld, M. (2004). Marine birds as sentinels of environmental pollution. *EcoHealth*, 1, 263–274.
- Burger, J., Bowman, R., Woolfenden, G. E., Gochfeld, M. (2004). Metal and metalloid concentrations in the eggs of threatened Florida scrub-jays in suburban habitat from south-central Florida. *Science of the Total Environment*, 328, 185–193.
- Burger, J., Gochfeld, M., Jeitner, C., Burke, S., Volz, C. D., Snigaroff, F., Snigaroff, D., Shukla, T., Shukla, S. (2009). Mercury and other metals in eggs and feathers of glaucous-winged gulls (*Larus glaucescens*) in the Aleutians. *Environmental Monitoring and Assessment*, 152, 179–194.
- Burguera, M., Burguera, J. L. (1993). Flow injection–electrothermal atomic absorption spectrometry for arsenic speciation using the Fleitmann reaction. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 8 (2), 229–233.
- Cain, B., W., Sileo, L., Franson, J. C. Moore, J. (1983). Effects of dietary cadmium on mallard ducklings. *Environmental Research*, 32, 286–97.
- Castello, B. de F. L. (2010). *Avaliação dos teores de As, Cu, Cd, Ni e Zn em ostras Crassostrea rhizophorae (Guilding, 1828), nas baías de Paranaguá e Guaratuba, Paraná*. 67 p. Dissertação (Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos), Universidade Federal do Paraná, Brasil.
- Cherel, Y., & Klages, N. (1998) A review of the food of albatrosses. In R. Graham, R. Gales (Eds). *Albatross biology and conservation*. (pp. 113–136). Chipping Norton: Surrey Beatty.
- Choueri, R. B., Cesar, A., Torres, R. J., Abessa, D. M. S., Morais, R. D., Pereira, C. D. S., Nascimento, M. R. L., Mozeto, A. A., Riba, I., Delvalls, T. A. (2009). Integrated sediment quality assessment in Paranaguá Estuarine System, Southern Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72, 1824–1831.
- Coelho, E. P., Alves, V. S., Soares, A. B. A., Couto, G. S., Efe, M. A., Ribeiro, A. B. B., Vielliard, J., Gonzaga, L. P. (2004). O Atobá-marrom (*Sula Leucogaster*) na Ilha de Cabo Frio, Arraial do Cabo, Rio de Janeiro, Brasil. In J. O. Branco (Org). *Aves marinhas e insulares brasileiras: bioecologia e conservação* (pp. 233–254). Itajaí: Univali Editora.
- Dauwe, T., Bervoets, L., Blust, R., Pinxten, R., Eens, M. (2000). Can excrement and feathers of nestling songbirds be used as biomonitors for heavy metals pollution? *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39, 541–546.
- Dauwe, T., Bervoets, L., Pinxten, R., Blust, R., Eens, M. (2003). Variation of heavy metals within and among feathers of birds of prey: effects of molt and external contamination. *Environmental Pollution*, 124, 429–436.
- Dev, B., Gupta, A., Bhattacharjee, P. C. (2010). Heavy Metals in Egg Shells of six species of Ardeidae (Aves) from Barak Valley, Assam. *Assam University Journal of Science & Technology: Biological and Environmental Sciences*, 5 (1), 48–52.

- Dietrich, S., Bütthe, A., Denker, E., Hötker, A. (1997). Organochlorines in eggs and food organisms of avocets (*Recurvirostra avosetta*). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 58, 219–226.
- Dorward, D. F. (1962). Comparative biology of the white booby and the brown booby *Sula spp.* at Ascension. *Ibis*, 103, 174–220.
- Eisler, R. (1981). Trace metal concentrations in marine organisms. *Pergamon Press*, New York, NY.
- Eisler, R. (1985). Cadmium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. *U.S. Fish and Wildlife Service*, Contaminant Hazard Reviews, Biological Report 85 (1.2), Laurel, MD.
- Eisler, R. (1988). Arsenic hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. *U.S. Fish and Wildlife Service*, Contaminant Hazard Reviews, Biological Report 85 (1.12), Laurel, MD.
- Eisler, R. (1993). Zinc hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. *U.S. Fish and Wildlife Service*, Contaminant Hazard Reviews, Biological Report 10 (26), Laurel, MD.
- Eisler, R. (1998a). Copper hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. *U.S. Geological Survey*, Contaminant Hazard Reviews, Biological Science Report 1997–0002 (33), Laurel, MD.
- Eisler, R. (1998b). Nickel hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. *U.S. Geological Survey*, Contaminant Hazard Reviews, Biological Science Report 1998–0001 (34), Laurel, MD.
- Environment Division, Antigua and Barbuda, The Barbuda Council. (2009). Codrington Lagoon National Park Barbuda. Management Plan 2009–2019. 76p.
- Ferreira, A. P. (2010). Trace metals analysis in brown booby (*Sula leucogaster*) collected from Ilha Grande Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Uniandrade Revista*, 11 (2), 41–53.
- Foulkes, E. C. (1990). Biological Effects of heavy Metals. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Furness, R. W. (1996). Cadmium in birds. In W. N. Beyer, G. H. Heinz, A. W. Redmom–Norwood (Eds.), *Environmental contaminants in wildlife: interpreting tissues concentrations* (pp. 389–404). Boca Raton: Lewis Press.
- Furness, R. W., & Monaghan, P. (1987). *Seabird ecology*. New York: Chapman & Hall.
- Gochfeld, M., & Burger, J. (1998). Temporal Trends in Metal Levels in Eggs of the Endangered Roseate Tern (*Sterna dougallii*) in New York. *Environmental Research, Section A*, 77, 36–42.

- Hamilton, D. L., Smith, M. W. (1978). Inhibition of intestinal calcium uptake by cadmium and the effect of a low calcium diet on cadmium retention. *Environmental Research*, 15, 175–184.
- Hill, C. H. (1981). The effect of iron and zinc on metal toxicities in the chick. *Federation Proceedings*, 40, 715.
- Kaji, T., Kawatani, R., Takata, M., Hoshino, T., Miyahara, T., Konzuka, H., Koizumi, F. (1988). The effects of cadmium, copper or zinc on formation of embryonic chick bone in tissue culture. *Toxicology*, 50, 303–316.
- Kim, J. & Koo, T. H. (2008). Heavy metal distribution in chicks of two Heron species from Korea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 54, 740–747.
- Kim, J. & Oh, J. (2015). Comparison of Trace Element Concentrations Between Chick and Adult Black-Tailed Gulls (*Larus crassirostris*). *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 94, 727–731.
- Kohlrausch, A. B. (2003). *Biologia Reprodutiva, Comportamento e Ecologia de Atobás (Sulidae): Implicações para a Evolução do Dimorfismo Sexual no Tamanho*. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas - Biologia Genética), Universidade de São Paulo, Instituto de Biociências, São Paulo, Sp.
- Kolm, H. E., Mazzuco, R., Souza, P. S. A., Schoenenberger, M. F., Pimentone, M. R. (2002). Spatial variation of bacteria in surface water of Paranaguá and Antonina Bays, Paraná, Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 35, 27–34.
- Krul, R. (1999). *Interação de aves marinhas com a pesca do camarão no litoral paranaense*. 154 p. Dissertação (Mestrado em Zoologia), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Pr.
- Krul, R. (2004). Aves marinhas costeiras do Paraná. In J. O. Branco (Org). *Aves marinhas e insulares brasileiras: bioecologia e conservação* (pp. 37–56). Itajaí: Univali Editora.
- Krul, R., Moraes, V. dos S., Scherer–Neto, P. (1994). Aves. In C. A. Borzone, *Proposta para a categoria e o plano de manejo das ilhas oceânicas do litoral do Paraná* (47–68). Pontal do Paraná: Universidade Federal do Paraná.
- Lam J. C. W., Tanabe, S., Wong, B. S. F., Lam, P. K. S. (2004). Trace element residues in eggs of little egret (*Egretta garzetta*) and blackcrowned night heron (*Nycticorax nycticorax*) from Hong Kong, China. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 390–396.
- Lam, J. C. W., Tanabe S., Lam M. H. W., Lam, P. K. S. (2005). Risk to breeding success of waterbirds by contaminants in Hong Kong: evidence from trace elements in eggs. *Environmental Pollution*, 135, 481–490.
- Lamour M. R., Soares C. R., Carrilho J. C. (2004). Mapas de parâmetros texturais de sedimentos de fundo do Complexo Estuarino de Paranaguá - PR. *Boletim Paranaense de Geociências*, 55, p. 77–82.

Lautert, L. F. C., SÁ, F., Machado, E. C., Brandini, N., Marone, E., Noernberg, M. A., Mauro, C. (2006). Diagnosis and environmental planning for Paranaguá – PR – Brazil. *Journal of Coastal Research*, Special Issue 39, 966–969s.

Leach, R. M. Jr., Wang, K. W., Baker, D. E. (1979). Cadmium and the food chain: the effect of dietary cadmium on tissue composition in chicks and laying hens. *The Journal of Nutrition*, 109, 437–443.

Liebzeit, G., Brepohl, D., Rizzi, J., Guebert, F., Krome, M., Machado, E., Pijanowska, U. (2011). DDT in biota of Paranaguá Bay, Southern Brazil: Recent input and rapid degradation. *Water Air and Soil Pollution*, 220, 181–188.

Mansouri, B., Hoshyari, E., Pourkhabbaz, A., Babaei, H. (2012). Assessment of Nickel Levels in Feathers of Two Bird Species from Southern Iran. *Podoces*, 7 (1/2), 66–70.

Marone, E., Machado, E. C., Lopes, R. M., Silva, E. T. (2000). Paranaguá Bay Estuarine Complex, Paraná State. In V. Dupra, S. V. Smith, J. I. M. Crossland, C. J. Crossland (Eds). *Estuarine Systems of the South American Region: Carbon, Nitrogen and Phosphorus Fluxes* (pp. 26–33). Texel: LOICZ Reports and Studies, 15.

Metcheva, R., Yurukova, L., Teodorova, S., Nikolova, E. (2006). The penguin feathers as bioindicator of Antarctica environmental state. *Science of Total Environment*, 362, 259–265.

Metcheva, R., Yurukova, L., Teodorova, S. (2011). Biogenic and toxic elements in feathers, eggs, and excreta of Gentoo penguin (*Pygoscelis papua ellsworthii*) in the Antarctic. *Environmental Monitoring and Assessment*, 182, 571–585.

Mirsanjari, M. M., Sheybanifar, F., Arjmand, F. (2014). The study of Forest Hara Biosphere Reserve in coast of Persian Gulf and the importance of heavy metal accumulation; Case study: feathers of great cormorant. *Bioscience*, 6 (2), 159–160.

Mollering, K. (1972). Quantitative untersuchungen zur brutbiologie der Silbermowe auf der Vogelinsel Mellum. *Abhandlungen Landesmuseum Naturkunde*, 34, 79–87.

Moore, J. W., Rammamoorthy, S. (1983). *Heavy Metals in Natural Water: Applied Monitoring and Impact Assessment*. Berlin, Germany: Springer-Verlag.

Moreno, R., Jover, L., Diez, C., Sanpera, T. (2011) Seabird feathers as monitors of the levels and persistence of heavy metal pollution after the Prestige oil spill. *Environmental Pollution*, 159, 2454–2460.

Muirhead, S. J., Furness, R. W. (1988). Heavy Metal Concentrations in the Tissues of Seabirds from Gough Island, South Atlantic Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 19 (6), 278–283.

Nelson, J. B. (1978). *The Sulidae: gannets and boobies*. Oxford: Oxford University Press.

Noernberg, M. A. (2001). *Processos morfodinâmicos no Complexo Estuarino de Paranaguá: um estudo utilizando dados Landsat-TM e medições in situ*. 118p. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

Nyholm, N. E. I. (1981). Evidence of involvement of aluminum in causation of defective formation of eggshells and of impaired breeding in wild passerine birds. *Environmental Research*, 26, 363–71.

Nyholm, N. E. I. (1998). Influence of heavy metal exposure during different phases of the ontogeny on the development of Pied Flycatchers, *Ficedula hypoleuca*, in natural populations. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 35, 632–637.

Nyholm, N. E. I., & Myhrberg, H. E. (1977). Severe eggshell defects and impaired reproductive capacity in small passerines in Swedish Lapland. *Oikos*, 29 (2), 336–341.

Outridge, P. M., Scheuhammer, A. M. (1993). Bioaccumulation and toxicology of nickel: implications for wild mammals and birds. *Environmental Reviews*, 1, 172–197.

Parslow, J. L. F., Jefferies, D. J., French, M. C. (1972). Ingested pollutants in puffins and their eggs. *Bird Study*, 19, 18–33.

Sá, F. (2003). *Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá*. 93 p. Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

Sá, F. (2008). *Geoquímica do Arsênio no Complexo Estuarino de Paranaguá, Paraná, Brasil*. 118 p. Tese (Doutorado em Geociências), Universidade Federal Fluminense, Niterói.

Sá, F., Machado, E. C., Angulo, R. J., Veiga, F. A., Brandini, N. (2006). Arsenic and Heavy metals in Sediments near Paranaguá Port, Southern Brazil. *Journal of Coastal Research*, Special Issue 39, 1066–1068.

Scheuhammer, A. M. (1987). The chronic toxicity of aluminium, cadmium, mercury and lead in birds: a review. *Environmental Pollution*, 46 (4), 263–295.

Schreiber, E. A., & Norton, R. L. (2002). Brown booby (*Sula leucogaster*). In A. Poole (Ed.). *The Birds of North America Online*. Ithaca: Cornell Lab of Ornithology.

Seco Pon, J. P., Beltrame, O., Marcovecchio, J., Favero, M., Gandini, P. (2012). Assessment of Trace Metal Concentrations in Feathers of White-chinned Petrels, *Procellaria aequinoctialis*, from the Patagonian Shelf. *Environmental and Pollution*, 1 (1), 29–37.

Sell, J. L. (1975). Cadmium and the laying hen: Apparent absorption, tissue distribution and virtual absence of transfer into eggs. *Poultry Science*, 54, 1674–1678.

Sepúlveda, M., Gonzalez-Acuña, D. (2014). Comparación de metales pesados en la gaviota residente *Larus dominicanus* y la gaviota migratoria *Leucophaeus pipixcan* colectadas en Talcahuano, Chile. *Archivos de Medicina Veterinaria*, 46, 299–304.

- Sick, H. (1997). *Ornitologia brasileira*. Rio de Janeiro: Nova Fronteira.
- Simkiss, K. (1961). Calcium metabolism and avian reproduction. *Biological Reviews*, 36, 321–367.
- Snyder, N. F. R., Snyder, H. A., Lincer, J. L., Reynolds, R. T. (1973). Organochlorines, heavy metals, and the biology of North American accipiters. *BioScience*, 23, 300–305.
- Surai, P. F. (2002). *Natural Antioxidants in Avian Nutrition and Reproduction*. Nottingham, England: Nottingham University Press.
- Trefry, S. A., Diamond, A. W., Spencer, N. C., Mallory, M. L. (2013). Contaminants in magnificent frigatebird eggs from Barbuda, West Indies. *Marine Pollution Bulletin*, 75, 317–321.
- White, D. H., & Finley, M. T. (1978). Uptake and retention of dietary cadmium in mallard ducks. *Environmental Research*, 17, 53–9.
- Woolson, E. A. (1975). *Arsenical pesticides*. Washington, DC: American Chemical Society Symposium Series 7.
- Yoda, K., Tomita, N., Mizutani, Y., Narita, A., Niizuma, Y. (2012) Spatio-temporal responses of Black-tailed Gulls to natural and anthropogenic food resources. *Marine Ecology Progress Series*, 466, 249–259.