UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

THAMARA SALVAGNI

METAIS NÃO ESSENCIAIS EM TECIDOS DE *Puffinus puffinus* E *P. gravis* (AVES, PROCELLARIIFORMES) NO LITORAL NORTE E MÉDIO LESTE DO RIO GRANDE DO SUL, BRASIL

IMBÉ

2013

THAMARA SALVAGNI

METAIS NÃO ESSENCIAIS EM TECIDOS DE *Puffinus puffinus* E *P. gravis* (AVES, PROCELLARIIFORMES) NO LITORAL NORTE E MÉDIO LESTE DO RIO GRANDE DO SUL, BRASIL.

Monografia apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Ciências Biológicas com ênfase em Biologia Marinha e Costeira da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul e Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Ott

Coorientadores: Me. Maurício Tavares

Prof. Dra. Fernanda Bastos de Mello

IMBÉ

2013

Aos examinadores,

Este trabalho está formatado segundo "GRANDI, C. *et al*. **Orientações para Elaboração e Apresentação de Trabalhos e Relatórios Acadêmicos.** Porto Alegre: UERGS, 2010. 95 p.", que segue as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

S182o Salvagni, Thamara
Metais não essenciais em Tecidos de *Puffinus puffinus* e *P. gravis* (Aves, Procellariiformes) no Litoral Norte e Médio Leste do Rio Grande do Sul, Brasil. / Thamara Salvagni. -- 2013.
68 f.

Orientador: Paulo Henrique Ott.
Coorientadores: Maurício Tavares, Fernanda Bastos de Mello.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Biociências, Curso de Ciências Biológicas com Ênfase em Biologia Marinha e Costeira, Imbé, BR-RS, 2013.

1. Ecotoxicologia. 2. Metais não essenciais. 3. Procellariidae. 4. Aves marinhas. 5. Rio Grande do Sul. I. Ott, Paulo Henrique, orient. II. Tavares, Maurício, coorient. III. Mello, Fernanda Bastos de.

Adaptado do Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

THAMARA SALVAGNI

METAIS NÃO ESSENCIAIS EM TECIDOS DE *Puffinus puffinus* E *P. gravis* (AVES, PROCELLARIIFORMES) NO LITORAL NORTE E MÉDIO LESTE DO RIO GRANDE DO SUL, BRASIL

Monografia apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Ciências Biológicas com ênfase em Biologia Marinha e Costeira da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul e Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Aprovado em _____/_____/_____

BANCA EXAMINADORA

_____
Prof. Dr. Leandro Bugoni

_____
Prof. Dr. João Roberto Braga de Mello

Coordenador da atividade
Trabalho de Conclusão II – CBM

_____
Prof. Dr. Paulo Henrique Ott

“Prezo insetos
mais que aviões.
Prezo a velocidade das tartarugas
mais que a dos mísseis.
Tenho em mim
esse atraso de nascença.
Eu fui aparelhado
para gostar de passarinhos.
Tenho abundância
de ser feliz por isso.
Meu quintal
é maior do que o mundo.”
(Manoel de Barros)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, sem sombra de dúvidas, agradeço à minha família. Pai e mãe, a vocês que me apoiaram quando eu resolvi mudar de cidade, morar sozinha e ir atrás do meu sonho, e por toda educação e bagagem moral que eu recebi desde pequena, o meu mais sincero obrigada. À minha irmã, que esteve presente mesmo estando longe, sempre disponível a me ajudar. Não teria chegado até aqui sem esse apoio. Amo vocês!

Ao meu coorientador, Maurício Tavares, pelos ensinamentos, pelos puxões de orelha, pelos conselhos, pelos almoços e pela amizade, muito obrigada!

À minha ex-orientadora e atual coorientadora, Fernanda Bastos de Mello, por ter acreditado em mim e no meu projeto desde o início, pela compreensão, orientação, disponibilidade e por todo auxílio nestes quase três anos entre a ideia e o resultado.

Ao meu orientador, Paulo Ott, por ter me aceitado como orientada com o trabalho já em andamento e por ter acreditado nele tanto quanto eu acreditava.

Às minhas biólogas marinhas preferidas, Beatrix, Camila, Fernanda, Letícia e Priscila, pelas horas difíceis e por todos os momentos felizes, muito obrigada por tudo. Ao Gabriel "Gabo", pelos anos de companhia e amizade, acima de tudo. Amo todos vocês!

Aos amigos que deixei em Porto Alegre, que sempre compreenderam minha ausência nos momentos em que eu não pude estar presente e que, quando junto comigo, ouviram eu falar de coisas que só eu mesma entendia.

Ao Martin Sucunza, pela companhia nas necropsias (e também o auxilio naquelas em que não estive presente) e pelas risadas.

Ao pessoal do GEMARS e do CERAM, pela ajuda sempre que necessária.

À Cacinele, pela disponibilização dos laboratórios e pela amizade.

A toda equipe do Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Ecologia da UFRGS, pela realização das análises e por todo auxílio. Sônia e Vera, muito obrigada.

Aos bibliotecários mais queridos da UFRGS, Stella e Ângelo, muito obrigada pela paciência, dedicação e pelo tempo gasto na formatação do trabalho.

Ao Fernando Pulgati e a toda equipe de estagiários do Núcleo de Assessoria Estatística do Instituto de Matemática da UFRGS, pelo auxílio com as análises estatísticas.

Ao Marcus Foerster, pelo auxílio com o "abstract".

A todos os funcionários do CECLIMAR, sempre dispostos a ajudar.

Ao Programa de Fomento à Pesquisa da UFRGS e ao CNPq, pelo financiamento de parte das análises, e à FAPERGS, pela bolsa de Iniciação Científica.

A todos que me auxiliaram na realização deste trabalho e que participaram de alguma maneira na minha formação profissional.

E ao melhor escritório em que alguém pode querer trabalhar: a natureza, a praia, o mar!

RESUMO

O aumento da necessidade de encontrar um local para o despejo de materiais e substâncias vem tornando o ambiente marinho no principal depósito de poluentes produzidos pelo homem. Estudos apontam que mais de 41% dos oceanos se encontram sob efeito de fatores de estresse e, dentre os mais graves, está a poluição ambiental. As aves marinhas, por gastarem grande parte de seu tempo nos ambientes aquáticos e por algumas estarem no topo da cadeia alimentar, são diretamente afetadas pela acumulação dos poluentes, sendo expostas a diversos tipos de químicos por contato externo, inalação e, principalmente, pelo consumo de água e comida contaminadas. Os diversos materiais descartados nos oceanos podem ser classificados quanto à sua meia-vida, e uma das principais ameaças são os compostos conhecidos como metais pesados. Por serem poluentes persistentes e não suscetíveis à degradação, residem longamente no ambiente e podem trazer graves danos aos organismos com os quais interagem. São introduzidos nos oceanos através de fontes naturais ou de atividades industriais, como manufatura de produtos, mineração e queima de combustíveis fósseis. Por não apresentarem função biológica conhecida e por serem tóxicos mesmo em concentrações muito baixas, cádmio, chumbo e mercúrio são considerados três dos metais pesados mais nocivos aos organismos. O objetivo principal deste trabalho foi identificar a ocorrência e determinar as concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio nos tecidos renal, hepático e muscular de aves marinhas do gênero *Puffinus* no sul do Brasil. Foram analisados os tecidos de 22 espécimes de *P. puffinus* e sete de *P. gravis*, provenientes de monitoramentos realizados no litoral norte e médio leste do Rio Grande do Sul e do Setor de Reabilitação do CECLIMAR (IB/UFRGS), no período entre 2009 e 2012. Os valores foram quantificados através de espectrofotometria, na qual se avaliou as concentrações de cada metal, com valores expressos em µg/g de massa seca de cada tecido. Em relação ao chumbo, apenas uma amostra teve valor acima do limite de quantificação, 0,44 µg/g no tecido muscular de um indivíduo de *P. puffinus.* Os valores mais altos para o cádmio foram encontrados no tecido renal, com médias de 14,26 ± 22,12 µg/g para *P. puffinus* e 105,95 ± 75,13 µg/g para *P. gravis*, espécie que também apresentou a concentração máxima desse metal (224 µg/g). Para o mercúrio, os níveis mais elevados estavam presentes no tecido hepático, com 2,88 ± 1,98 µg/g para *P. puffinus* e 23,14 ± 17,17 µg/g para *P. gravis*, sendo 47,1 µg/g o valor mais alto encontrado para esse metal. Mesmo com a grande variabilidade nas concentrações encontradas, as médias

e a distribuição dos metais nos tecidos seguiram o padrão reportado na literatura. Alguns fatores podem ter influência nesse modelo, como dieta, características fisiológicas e estratégias de forrageamento. Apesar de alguns valores estarem acima da média descrita como letal para algumas espécies de aves marinhas, não é possível atribuir a morte dos indivíduos à quantidade de contaminantes encontrados. Aparentemente, muitas espécies não são diretamente afetadas nestes níveis de concentração, o que pode indicar uma possível adaptação à presença destes contaminantes e o desenvolvimento de mecanismos de detoxificação.

Palavras-chave: poluição, aves marinhas, Procellariidae.

ABSTRACT

The increased need of finding a place to dump materials and substances has become the marine environment in the main depot of pollutants produced by man. The marine environment represents an extremely fragile ecosystem, being one of the main places for deposition of pollutants produced by man. Some studies point out that more than 41% of oceans are under effect of stress factors, being the environmental pollution one of the most serious. Seabirds are directly affected by the accumulation of pollutants because they spend most of its time in aquatic environments and some are at the top of the food chain, being exposed to different types of chemicals by external contact, inhalation and mainly by consumption of contaminated water and food. The different materials discharged into the oceans can be classified according to its half-life, and one of the major threats are the compounds known as heavy metals. For being persistent pollutants non susceptible to degradation, resides for a long time in the environment and can bring severe damage to organisms with whom they interact. These substances are introduced into the oceans through natural sources or by industrial activities, such as product manufacturing, mining and fossil fuel burning. Cadmium, lead and mercury are some of the most harmful heavy metals to organisms, for not having known biological functions and because they are toxic even in very low concentrations. The main objective of this study was to identify the occurrence and determine the concentrations of cadmium, lead and mercury in renal, hepatic and muscular tissues of seabirds of the genus *Puffinus* in southern Brazil. We analyzed tissues from 22 *P. puffinus* and seven *P. gravis* coming from monitoring conducted in north and middle east coast of Rio Grande do Sul and from the Rehabilitation Center of CECLIMAR (IB/UFRGS), between 2009 and 2012. Values were quantified by spectrophotometry, in which we assessed the concentrations of each metal, with values are expressed in µg/g dry mass of each tissue. For lead, only one sample had value above the limit of quantification, 0.44 µg/g in muscle tissue of an individual of *P. puffinus*. The highest values for cadmium were found in renal tissue, with an average of 14.26 ± 22.12 µg/g for *P. puffinus* and 105.95 ± 75.13 µg/g for *P. gravis*, specie that also showed the maximum concentration of the metal (224 µg/g). For mercury, the higher levels were present in the liver tissue with 2.88 ± 1.98 for µg/g *P. puffinus* and 23.14 ± 17.17 µg/g for *P. gravis*, being 47.1 µg/g the highest value found for this metal. Even with the large variability in the concentrations found, the mean and distribution of metals in tissues followed the pattern reported in the literature. Some factors may influence

this model, including diet, physiological characteristics and foraging strategies. Despite some values are above the means described as lethal to some species of seabirds, it isn't possible to attribute the death of individuals to the amount of contaminants found. It seems that many species are not directly affected in these concentration levels, which may indicate a possible adaptation to the presence of these contaminants and the development of detoxification mechanisms.

Key-words: pollution, seabirds, Procellariidae.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15
3.1 ECOTOXICOLOGIA 15
3.2 BIOACUMULAÇÃO E BIOMAGNIFICAÇÃO 15
3.3 METAIS NÃO ESSENCIAIS 17
3.3.1 Cádmio 19
3.3.2 Chumbo 20
3.3.3 Mercúrio 22
3.4 AVES MARINHAS: O GÊNERO *PUFFINUS* 24
4 ÁREA DE ESTUDO 28
5 MATERIAL E MÉTODOS 30
5.1 MÉTODOS DE NECROPSIA E COLETA DAS AMOSTRAS 30
5.2 MÉTODOS DE ANÁLISE LABORATORIAL 32
5.2.1 Secagem 32
5.2.2 Digestão 32
5.2.3 Espectrofotometria 34
5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA 34
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO 35
6.1 CÁDMIO 39
6.2 MERCÚRIO 42
6.3 CHUMBO 45
6.4 FATORES RELACIONADOS AOS NÍVEIS DE CONTAMINAÇÃO 46
7 CONCLUSÕES 49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 51
ANEXO 1 67
ANEXO 2 68

1 INTRODUÇÃO

Ao longo da história, a área costeira vem sendo ocupada de forma rápida e desordenada, tornando-se alvo fácil para o desenvolvimento de problemas ambientais (CICIN-SAIN; KNECHT, 1998). Segundo Halpern *et al.* (2008), mais de 41% dos oceanos já se encontra sob efeito de um ou mais fatores de estresse. Dentre os mais graves, pode-se citar a grande perda de habitat, superexploração de espécies, introdução de espécies exóticas, mudanças climáticas e poluição do ar e das águas (BEATLEY, 1991; GRAY, 1997). A presença cada vez mais intensa de pessoas na costa e a necessidade de encontrar um local para o despejo de materiais e substâncias vêm transformando o ambiente marinho no principal local de deposição de poluentes (SKINNER; TUREKIAN, 1988).

Poluição marinha é definida como qualquer modificação no transporte de materiais para os oceanos, causada pelo homem, quando essa alterar a qualidade ou interferir de algum modo na área em questão (SKINNER; TUREKIAN, 1988). Atualmente, são inúmeras as ações de origem antrópica que, direta ou indiretamente, resultam em efeitos negativos, como o lançamento de efluentes industriais, domésticos e agrícolas, despejos de navios e barcaças, além de rejeitos de atividades *off shore*, como as relativas à produção do petróleo em plataformas. Todas elas comprometem a qualidade da água, prejudicando a transferência de energia e biomassa entre os diferentes níveis tróficos, podendo causar um declínio populacional em várias espécies marinhas (BEATLEY, 1991; CLARK, 2001; KEENISH, 1997). Os diversos materiais descartados nos oceanos podem ser classificados quanto à sua capacidade de persistir no ambiente, e uma das principais ameaças são os compostos conhecidos como “metais pesados”. Por serem poluentes persistentes e não suscetíveis à degradação, residem longamente no ambiente e podem trazer graves danos aos organismos com os quais interagem, podendo acumular-se em diferentes níveis da cadeia alimentar (MARQUES JÚNIOR; MORAES; MAURAT, 2009; KOJADINOVIC *et al*., 2007). Os níveis e o fluxo de alguns destes elementos têm sido investigados no solo, no ar e na água em diferentes ambientes (NRIAGU; PACYNA, 1988).

A preocupação com o meio ambiente vem crescendo significativamente nos mais diversos setores da sociedade, e a importância da preservação tem aumentado a necessidade de monitoramento e controle dos vários tipos de ecossistemas (NIENCHESKI; MILANI, 2008). Um dos principais debates em toxicologia aquática é a habilidade de interpretar a taxa

e a extensão da poluição química, bem como o destino e os efeitos dos compostos químicos absorvidos pelos organismos (NIENCHESKI; MILANI, 2008). Na tentativa de melhor entender essas questões, diversos estudos foram realizados a fim de avaliar a distribuição de alguns metais pesados e os efeitos tóxicos nos tetrápodes marinhos (*e.g.* CAURANT *et al.*, 1999; HANSEN *et al*., 1990; HONDA *et al*., 1990; MUIRHEAD; FURNESS, 1988; NORHEIM, 1987; WAGEMANN; STEWART, 1994).

De maneira crescente, as aves relacionadas ao ambiente marinho vêm sendo ameaçadas pela intervenção humana. Além da destruição de habitats e dos locais para nidificação, o impacto sobre os ecossistemas causa um problema ainda maior para este grupo por serem, em sua maioria, animais migratórios, estando expostos a inúmeras fontes de poluição, tanto em locais de invernagem como de reprodução (KIM *et al*., 1996a; PAES; MONTEIRO-NETO, 2009). Pelo fato de gastarem grande parte de seu tempo nos ambientes aquáticos e da grande maioria estar no topo da cadeia alimentar, são diretamente afetadas pela acumulação dos poluentes, sendo expostas a diversos tipos de químicos por contato externo, inalação e, principalmente, pelo consumo de água e comida contaminadas (BURGER; GOCHFELD, 2002; BURGER; GOCHFELD, 2004; MONTEIRO; FURNESS, 1995; PAES; MONTEIRO-NETO, 2009). Os níveis de contaminação e acumulação de metais pesados em aves aquáticas e marinhas têm sido estudados e revisados para avaliação do perigo potencial para os próprios indivíduos (*e.g.* BENSON *et al*., 1976; BOUTON *et al*., 1999; ELLIOT *et al*., 1992; FIMREITE *et al*., 1971; HAYS; RISEBROUGH, 1972; HEINZ, 1974; HONDA *et al*., 1990; KIM *et al*., 1996a; KIM *et al*., 1996b; LOCK *et al*., 1992; SCHEUHAMMER, 1987; SPAHN; SHERRY, 1999). Estes organismos também podem ser utilizados como bioindicadores da poluição costeira e marinha, uma vez que auxiliam na avaliação da poluição local, regional ou de grande escala e servem para determinar a variação dos níveis de contaminantes ao longo do tempo e do espaço (*e.g.* APPELQUIST; DRABAEK; ASBIRK, 1985; BURGER; GOCHFELD, 2004; FURNESS; CAMPHUYSEN, 1997; GOCHFELD, 1980; MONTEIRO; FURNESS, 1995; PEAKALL; WALKER, 1994). No Brasil, estudos que avaliam a concentração de metais pesados em aves aquáticas e marinhas são recentes e ainda bastante escassos (*e.g.* BARBIERI *et al*., 2007; CARVALHO *et al.*, 2013; FERREIRA, 2010; GOMES *et al.*, 2009; VEGA *et al.*, 2009).

Apesar da grande quantidade de estudos sobre a contaminação por metais pesados, em laboratório, pouco ainda se entende sobre a dinâmica destas substâncias em ecossistemas naturais, assim como os limites de exposição e os danos causados às diversas formas de vida. Sabendo-se que as aves marinhas vêm sendo largamente atribuídas como sentinelas da

contaminação ambiental, é importante levar em conta que, dentre este grupo, existem variações na concentração de contaminantes e nos níveis de tolerância entre famílias e espécies (BURGER; GOCHFELD, 2004).

A partir destas informações, este trabalho objetiva identificar três metais não essenciais (cádmio, chumbo e mercúrio) e determinar suas concentrações nos tecidos renal, hepático e muscular de aves marinhas do gênero *Puffinus*, encontradas no litoral norte e médio leste do Rio Grande do Sul (RS), Brasil. Além disso, busca-se encontrar um padrão de ocorrência de cada metal nos tecidos analisados, visando agregar conhecimento sobre a interação de poluentes químicos com espécies de Procellariiformes ocorrentes no litoral sul do País. Com isso, espera-se contribuir para pesquisas futuras sobre os níveis de contaminação por metais em aves ligadas ao ambiente aquático, principalmente em relação às espécies topo de cadeia alimentar, em sua maioria afetadas pelo processo de bioacumulação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo Guaratini *et al.* (2008), o estudo da ecotoxicologia é bastante complexo e necessita uma abordagem multidisciplinar, sendo fundamental o conhecimento de ecologia, farmacologia, oceanografia e bioquímica, por exemplo. Tendo em vista estas características, reuniram-se abaixo informações de relevância para a realização do presente estudo.

3.1 ECOTOXICOLOGIA

A ecotoxicologia é o estudo dos efeitos tóxicos de substâncias químicas e/ou efluentes industriais em uma população, comunidade e também num ecossistema. Esse estudo abrange a caracterização, o entendimento e o prognóstico dos efeitos deletérios de produtos químicos ou misturas de substâncias de origem antropogênica no meio ambiente, além de medidas para prever, conter ou tratar os danos já causados (GUARATINI *et al.*, 2008).

O termo ecotoxicologia compreende, ainda, o estudo da influência de fatores bióticos e abióticos sobre a resposta aos poluentes. Como fatores bióticos, aparecem os tipos de organismos e suas características intrínsecas (como tamanho, fase de desenvolvimento, sazonalidade, estado nutricional, etc), sendo as características do ambiente pertencentes aos fatores abióticos (GUARATINI *et al.*, 2008). Dentre as classes de poluentes mais comuns, destacam-se os agrotóxicos, íons inorgânicos (*e.g.* metais), solventes orgânicos, substâncias radioativas e produtos farmacêuticos (GUARATINI *et al.*, 2008).

3.2 BIOACUMULAÇÃO E BIOMAGNIFICAÇÃO

O aumento na concentração de um agente químico em um organismo, se comparado à concentração dele no meio ambiente, pode ser entendido como bioacumulação, principalmente quando este composto é prejudicial ao organismo. Na verdade, bioacumulação nada mais é do que o resultado da interação de quatro processos orgânicos: absorção,

biotransformação, armazenamento e excreção (BERNARDI *et al.,* 2008). É uma ação natural e essencial para os organismos, ocorrendo com muitas vitaminas (*e.g.* A, D e K), ácidos graxos essenciais, como o ômega 3, e aminoácidos (BERNARDI *et al.,* 2008). Muitos compostos absorvidos são utilizados imediatamente como fonte de energia ou são armazenados para uso posterior. Entretanto, alguns xenobióticos (compostos químicos estranhos aos organismos ou presentes em concentrações diferentes das normais) têm de ser biotransformados em formas mais hidrossolúveis, os chamados metabólitos, para serem excretados ou armazenados. A bioacumulação ocorre, basicamente, quando os processos de absorção e/ou armazenamento são mais rápidos que os de biotransformação e/ou excreção (BERNARDI *et al.,* 2008; GUARATINI, *et al.,* 2008).

O grau de bioacumulação depende de vários fatores, entre eles a solubilidade da substância química e a sua taxa de biotransformação no organismo, além de fatores ambientais, físicos e biológicos (BERNARDI *et al.,* 2008; GUARATINI, *et al.,* 2008). A afinidade de um composto pela água também afeta o processo de seu armazenamento no organismo. Compostos com alta hidrossolubilidade apresentam um menor potencial de bioacumulação; alguns metais não essenciais são exceção à regra, como o cádmio, chumbo e mercúrio, que se ligam fortemente a locais específicos dentro do organismo e apresentam forte tendência ao seu armazenamento (BERNARDI *et al.,* 2008; GUARATINI, *et al.,* 2008).

Estudos mostram que os animais topo de cadeia, como a maioria das aves marinhas, apresentam uma maior concentração de compostos químicos se analisados em relação aos organismos dos quais se alimentam, fato que possibilita a afirmação de que a bioacumulação ocorre principalmente por transferência através da cadeia trófica (MONTEIRO; GRANADEIRO; FURNESS, 1998; SPACIE; HAMELINK, 1985). A passagem de poluentes de um nível trófico inferior para um nível trófico superior é chamada de biomagnificação e geralmente envolve uma sequência de etapas de bioacumulação que ocorrem ao longo da cadeia alimentar (GUARATINI *et al.,* 2008). A taxa de transferência de energia entre níveis tróficos é em torno de 10%, enquanto que a de contaminantes químicos varia entre 50 e 100% (SPACIE; HAMELINK, 1985). O grau de biomagnificação depende basicamente do tipo do alimento consumido, da persistência do poluente no ambiente e de suas características físico-químicas.

3.3 METAIS NÃO ESSENCIAIS

A poluição por metais não essenciais chama a atenção principalmente pelo grande impacto que gera em um ecossistema e pelo risco que expõem as diversas formas de vida existentes no ambiente. Há uma grande discussão e muitas variações sobre a utilização do termo “metal pesado” (CORNELIS; NORDBERG, 2007), mas, de uma forma geral, ele é empregado referindo-se aos metais não essenciais, elementos químicos eletropositivos, com densidade maior que 5 g/ml, que se apresentam como sólidos brilhantes, sendo bons condutores de calor e eletricidade. Estão situados à direita e ao centro da tabela periódica, cujas características se baseiam na estrutura eletrônica do composto (HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008).

Os elementos metálicos são altamente reativos com moléculas doadoras de elétrons, podendo ser encontrados na natureza em sua forma orgânica, ligado a moléculas que apresentam ao menos um átomo de carbono, ou em sua forma inorgânica, ligados a sais como iodetos e sulfetos. Mais raramente, também podem ser encontrados em seu estado metálico ou elementar (CORNELIS; NORDBERG, 2007; HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008). Por causa de suas características químicas, os metais vêm sendo utilizados na manufatura de diversos produtos para utilização humana, principalmente nas indústrias metalúrgica, química, agrícola e eletroeletrônica, além da mineração (MARQUES JÚNIOR; MORAES; MAURAT, 2009; NIENCHESKI; MILANI, 2008).

A introdução dos metais não essenciais no ambiente marinho é um fenômeno natural que ocorre por diversas fontes, como a descarga dos rios, que carregam material resultante do intemperismo das rochas e da ação de vulcões, e a dispersão ocasionada pelo vento (BRYAN, 1971; CLARK, 2001; MARQUES JÚNIOR; MORAES; MAURAT, 2009; NIENCHESKI; MILANI, 2008). No entanto, ações antrópicas como atividades industriais, de mineração e queima de combustíveis fósseis têm adicionado grandes quantidades de metais aos ambientes aquáticos (BRYAN, 1971; CLARK, 2001; MARQUES JÚNIOR; MORAES; MAURAT, 2009; NIENCHESKI; MILANI, 2008). Embora a utilização destes compostos na indústria seja importante para a obtenção de produtos finais, alguns metais não essenciais vêm representando um grande problema de natureza prática porque, lançados diretamente no ambiente na forma sólida, líquida ou de vapores, contaminam o solo, o ar e os corpos d’água. O maior agravante é que estes metais não são decompostos por bactérias, permanecendo durante um período muito longo nos ambientes onde se depositam, interagindo com os

organismos que ali vivem (MARQUES JÚNIOR; MORAES; MAURAT, 2009). Em pequenas quantidades, os metais não essenciais são constituintes normais dos organismos e alguns deles, como o cobalto, o cobre e o zinco, são essenciais para o crescimento e desenvolvimento dos mesmos (BRYAN, 1971).

A exposição dos animais aos metais não essenciais pode ocorrer por diversas formas, como inalação e contato externo, mas a fonte mais relevante é a ingestão de água e alimentos contaminados (Figura 1) (BRYAN *et al.*, 1979; BURGER; GOCHFELD, 2002; BURGER; GOCHFELD, 2004; MONTEIRO; FURNESS, 1995; SCHEUHAMMER, 1987). Em relação à dieta, diversos estudos já avaliaram a correspondência entre os níveis encontrados nas presas com aqueles presentes nas aves e sua influência sobre o processo de bioacumulação (*e.g.* ARCOS *et al.*, 2002; BEARHOP *et al.*, 2000; BOCHER *et al.*, 2003; BUSTAMANTE *et al.*, 1998; FIMREITE *et al.*, 1971; LEACH; WANG; BAKER, 1979; MONTEIRO; GRANADEIRO; FURNESS, 1998). Uma das características ligadas à toxicidade desses compostos é a alta reatividade que possuem por grupamentos químicos, tornando-os mais ou menos lipossolúveis. Isso determina a toxicocinética e a maior ou menor absorção e distribuição destes metais pelos organismos (HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008). Além desta característica, fatores bióticos ou intrínsecos (*e.g.* ciclo de vida do animal, seu estado fisiológico, genética) e abióticos ou extrínsecos, referentes a fatores ambientais (*e.g.* temperatura da água, pH, salinidade, oxigênio dissolvido), podem modificar a toxicidade de uma substância (GUARATINI *et al.*, 2008; HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008; SPRAGUE, 1985).

Figura 1. Formas de exposição aos metais não essenciais para as aves marinhas. Fonte: modificado de Burger e Gochfeld, 2002.

Em relação às aves, grandes concentrações de metais não essenciais foram relacionadas ao desbaste da casca do ovo e à falha reprodutiva, como malformações e letalidade de embriões (SPAHN; SHERRY, 1999; BURGER; GOCHFELD, 2000a). Tanto a exposição aguda, em que o animal é exposto a uma dose muito alta do contaminante por um curto período, como a exposição crônica (que ocorre durante um tempo maior), podem produzir efeitos negativos sobre o comportamento, a fisiologia e a biologia das aves, como afetar sua resistência às doenças e alterar as interações com outros mecanismos fisiológicos (DAUWE *et al.*, 2005). Somado a isso, os metais não essenciais ainda são fatores importantes na formação de radicais livres, que podem causar estresse oxidativo, inibindo a reparação de danos ao DNA, o que acarreta altas taxas de mutação (BICKHAM *et al.*, 2000).

Sob o ponto de vista da abundância e da toxicidade, os metais não essenciais podem ser classificados em três categorias distintas: não-críticos (*e.g.*, Fe, Rb, Sr e Al); tóxicos, mas muito insolúveis ou raros (*e.g.*, Ti, Ga, Hf e La) e muito tóxicos e relativamente disponíveis (*e.g.*, Co, Au, Hg, Pb, Zn, Cd). Neste último grupo estão inseridos três dos metais mais nocivos aos animais, *i.e.*, cádmio, chumbo e mercúrio, por não apresentarem nenhuma função biológica conhecida nos organismos e por serem tóxicos mesmo em concentrações muito baixas (NIENCHESKI; MILANI, 2008).

3.3.1 Cádmio

A entrada total de cádmio nos oceanos mundiais é estimada em torno de 8 mil toneladas/ano, sendo metade desse valor resultado de atividades humanas e o restante proveniente de fontes naturais, como a presença do metal na crosta terrestre (CLARK, 2001). As fontes antrópicas com o maior aporte desse metal correspondem às de cunho industrial, como produção de pigmentos e baterias, além da queima de combustíveis fósseis e das descargas de fertilizantes e esgotos (HUTTON, 1983). O cádmio tem alto poder cumulativo devido à sua baixa taxa de excreção, fato que o qualifica como um dos metais não essenciais mais tóxicos aos organismos (HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008), sendo assimilado principalmente por ingestão e/ou inalação. Concentrado em maiores quantidades no rim, se comparadas às concentrações com outros órgãos, credita-se a ligação desses níveis com a presença de uma proteína com funções relacionadas ao processo de estocagem e detoxificação do cádmio, a metalotioneína (FURNESS; MONAGHAN, 1987; KÄGI;

VALLEE, 1960). Aves e mamíferos acumulam cádmio em órgãos-alvo, relacionando também esta ocorrência à concentração do metal nos seus itens alimentares (BULL *et al.*, 1977; LEACH; WANG; BAKER, 1979).

Diferente de compostos sintéticos, o cádmio é um elemento de ocorrência natural, e sua presença já foi descrita em mais de mil espécies da flora e da fauna terrestres e aquáticas (EISLER, 1985). Apesar disso, não há evidências de benefícios ou de necessidades biológicas relativas a esse metal, o que pode implicar em variados efeitos deletérios aos organismos. Exposição a doses relativamente baixas podem ser passivas de teratogênese, carcinogênese, mutagênese e interferência em sistemas enzimáticos e no metabolismo do cálcio (HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008; SATOH *et al.*, 2002), além de causar danos aos ossos, aos pulmões, aos rins e ao fígado (MARQUES JÚNIOR; MORAES; MAURAT, 2009). Nicholson e Osborn (1983) encontraram níveis de cádmio em torno de 100–200 µg/g (massa seca) no rim de algumas aves marinhas, valores muito mais altos do que a média para outros estudos com o mesmo grupo animal. O tecido renal destes espécimes apresentava sinais de necrose, o que foi atribuído aos altos índices de contaminação. Em relação à reprodução, a concentração de cádmio encontrada no fígado de *Fratercula arctica* foi maior nos indivíduos de colônias em declínio, se comparadas àquelas em que a população estava estabilizada, o que pode indicar um menor sucesso reprodutivo (EISLER, 1985; PARSLOW; JEFFERIES; FRENCH, 1972).

3.3.2 Chumbo

A produção total de chumbo é algo em torno de 4 milhões de toneladas/ano, tendo origem, além de fontes naturais, em atividades humanas, como a manufatura de baterias, aditivos e queima de combustíveis, pigmentos e indústria armamentista (EISLER, 1988). Grande parte dessa quantidade acaba no ambiente marinho (CLARK, 2001), através das descargas industriais e residenciais e da deposição atmosférica (EPA, 1980). Apesar de o chumbo ser um metal traço constituinte de rochas, solos, água e ar, ele é tóxico a todos os *taxa* da biota aquática, não apresentando nenhuma função benéfica aos organismos (EISLER, 1988).

O chumbo pode ser absorvido por diversas vias, como inalação e absorção dérmica, porém a mais comum é a ingestão através do trato gastrointestinal (EISLER, 1988; HUEZA;

SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008). Depois de incorporado, o chumbo concentra-se principalmente nos eritrócitos e nos ossos, onde compete com o cálcio que, se deficiente na dieta, pode aumentar a absorção do contaminante (HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008; LELAND; KUWABARA, 1985). Essa característica pode levar a alterações em sistemas nos quais há mecanismos celulares dependentes, como os canais de cálcio voltagem-dependentes (MARQUES JÚNIOR; MORAES; MAURAT, 2009). Além do tecido ósseo, o chumbo pode se acumular em outros órgãos, com maiores quantidades para os rins (CUSTER; FRANSON; PATTEE, 1984; DEMICHELE, 1984). Por substituir moléculas orgânicas, seu acúmulo pode resultar na inativação de vários sistemas enzimáticos essenciais, como os que envolvem o ATP e a síntese de proteínas (MARQUES JÚNIOR; MORAES; MAURAT, 2009). Além disso, pode afetar o sistema nervoso central, interferindo nas transmissões nervosas que utilizam acetilcolina, noradrenalina, dopamina e glutamato (LIU; GOYER; WAALKES, 2008). Quando absorvido em quantidades excessivas, apresenta propriedades carcinogênicas e teratogênicas, além de afetar os sistemas vascular, nervoso e reprodutivo, interferindo também na resistência a doenças infecciosas (EISLER, 1988; EPA, 1980; LIU; GOYER; WAALKES, 2008).

Em aves intoxicadas de forma aguda foram observados sintomas como anemia, problemas intestinais, paralisia e sinais neurológicos diversos (HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008). Os sintomas neurológicos e de comportamento são os mais documentados em organismos endotérmicos, mesmo em doses reduzidas de chumbo, quando nenhum outro sinal aparente de contaminação é relatado, ou até mesmo quando os níveis sanguíneos são baixos (EPA, 1980; RICE, 1985). Em aves, esta característica aparece quando a contaminação ocorre no início do desenvolvimento do indivíduo (BURGER; GOCHFELD, 1985). A ingestão de chumbo e/ou o contato com balas utilizadas por caçadores foram relacionados a mortes de aves aquáticas há mais de cem anos, e seus efeitos ainda incluíam inanição, dificuldades na locomoção (facilitando a captura por predadores) e diminuição nas taxas reprodutivas (EISLER, 1988). De maneira geral, o chumbo afeta todas as funções fisiológicas do corpo, sendo os animais jovens mais sensíveis do que os adultos (EISLER, 1988). Apesar dos efeitos específicos sobre as aves terem sido estudados em poucas espécies, e dos limites de toxicidade para animais marinhos não serem estabelecidos, valores encontrados em áreas relativamente livres de contaminação variam de 1 a 10 µg/g no rim e 0,5 a 5 µg/g no fígado de indivíduos de *Sterna hirundo* e *Falco sparverius* (CONNORS *et al.*, 1975; CUSTER; FRANSON; PATTEE, 1984). Aves que tiveram suas mortes relacionadas à intoxicação por chumbo continham níveis aproximados a 200-500 µg/g no rim e 100-200

µg/g no fígado de *Cygnus columbianus* e *Anas platyrhynchos* (BENSON *et al.*, 1976; LONGCORE *et al.*, 1974).

Em 1987, a intoxicação através da ingestão de tinta de prédios foi relatada para juvenis de *Phoebastria immutabilis*, no Atol Midway, Oceano Pacífico (SILEO; FEFER, 1987). Pedaços da pintura, encontrados no proventrículo das aves que vieram a óbito, tinham concentrações de chumbo em torno de 144 µg/g. Efeitos subletais também foram reportados, como lesões nos rins, perda de massa e lesões degenerativas em alguns nervos braquiais. Indivíduos com sintomas de intoxicação apresentavam níveis de até 100 µg/g no fígado (SILEO; FEFER, 1987). Burger e Gochfeld (2000b) encontraram valores de 0,7 µg/g no fígado de indivíduos do mesmo local, mas que não apresentavam sinais de contaminação, como as asas caídas e a consequente incapacidade de voo.

3.3.3 Mercúrio

A entrada de mercúrio nos oceanos vem sendo estimada entre 6 e 7 mil toneladas/ano, das quais de 50 a 75% são resultantes de atividades antrópicas (*e.g.* queima de combustíveis fósseis, mineração e processamento de ouro, produção de baterias e lâmpadas fluorescentes), apesar do uso industrial do mercúrio estar diminuindo progressivamente (CLARK, 2001). A presença de mercúrio em qualquer organismo vivo representa contaminação por fontes naturais ou antropogênicas, visto que nem ele nem os seus compostos apresentam função metabólica (EISLER, 1987). O tipo de mercúrio ao qual o animal foi exposto influencia na sua absorção e toxicidade (HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008). O mercúrio metálico e os sais de mercúrio (compostos inorgânicos) são muito pouco absorvidos, com taxas inferiores a 2%, sendo depositados principalmente no tecido renal (HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008; LIU; GOYER; WAALKES, 2008). Por serem altamente lipossolúveis, os compostos orgânicos, conhecidos como organomercuriais, são os mais tóxicos, apresentando altas taxas de absorção (> 80%), tanto por via oral e pulmonar como pela via cutânea (HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008). Por causa dessa mesma característica, o sistema nervoso central é um dos locais com maior acúmulo dos compostos organomercuriais, visto que a passagem para esta área é extremamente rápida (HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008).

Muitas bactérias aquáticas podem metilar o mercúrio, transformando-o em metilmercúrio, o composto orgânico mais tóxico (CLARK, 2001; HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008). No ambiente aquático, essa característica facilita a contaminação de algas e peixes e, através da biomagnificação, aumenta a concentração do contaminante até os elos finais da cadeia trófica (GARDNER *et al.*, 1978; HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008; LIU; GOYER; WAALKES, 2008). Em relação à acumulação, sabe-se que há uma forte relação entre as concentrações de mercúrio e as presas consumidas (EISLER, 1987). No Japão, as aves piscívoras do entorno da Baía de Minamata apresentaram níveis maiores de contaminação por mercúrio do que as espécies herbívoras, devido à acumulação do metal nos tecidos dos peixes (DOI; OHNO; HARADA, 1984). Além disso, a migração é outro fator que influencia na concentração de mercúrio (DELBEKE; JOIRIS; DECADT, 1984). Altos níveis de contaminação em aves que se reproduzem em ilhas oceânicas, afastadas de possíveis fontes poluidoras, podem indicar intoxicação em outros locais, durante o ciclo migratório da espécie, provavelmente em áreas de forrageio próximas a regiões mais industrializadas ou com um maior número de descargas continentais (NORHEIM; SOMME; HOLT, 1982).

De modo geral, sabe-se que o mercúrio é um elemento teratogênico, mutagênico e carcinogênico, além de afetar a reprodução, crescimento e desenvolvimento, comportamento e coordenação motora, mesmo em concentrações baixas (EISLER, 1987). Além disso, possui alta reatividade com outras moléculas, interferindo fortemente nas atividades biológicas de maior importância orgânica para o metabolismo (EISLER, 1987; HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008). Por causa de sua estabilidade química e lipossolubilidade, o mercúrio penetra facilmente no tecido cerebral, causando diversos efeitos no sistema nervoso (SCHEUHAMMER, 1987). Em aves, a degeneração na medula espinhal pode ser o problema mais característico (FIMREITE *et al.*, 1971). Experimentos com aves mostraram que o mercúrio pode causar uma vasta gama de efeitos reprodutivos, como diminuição da massa do ovo e da espessura de sua casca, malformações no embrião e crescimento reduzido, além de um aumento no número de ovos não-fertilizados e na mortalidade embrionária, diminuindo as taxas de eclosão (HEINZ, 1974, 1976, 1979; HOFFMAN; MOORE, 1979; SCHEUHAMMER, 1987). Os níveis associados a esses efeitos variam de 5 a 65 µg/g (massa seca) nas penas, e de 1 a 5 µg/g nos ovos, sendo que esses valores podem mudar de acordo com as espécies analisadas (EISLER, 1987; BURGER; GOCHFELD, 1997). Em geral, os resíduos de metilmercúrio aparecem em maiores concentrações no cérebro, seguido do fígado, do rim e do músculo (EISLER, 1987; FINLEY; STICKEL; CHRISTENSEN, 1979).

3.4 AVES MARINHAS: O GÊNERO *Puffinus*

Não há uma definição única sobre o termo “aves marinhas” e sobre quais espécies fazem parte desta classificação. De acordo com Schreiber e Burger (2002), são animais que vivem e/ou retiram seu alimento no ambiente marinho, incluindo áreas costeiras, estuários, zonas úmidas e ilhas oceânicas. As características biológicas deste grupo são muito diferentes e consideradas extremas, quando comparadas a outras aves: apresentam um longo tempo de vida (entre 20 e 60 anos), maturidade sexual tardia, diminuição no tamanho da ninhada (em muitos casos com apenas um ovo) e longo período de cuidado parental, que pode chegar a seis meses ou mais. Além disso, os indivíduos tendem a serem maiores, com plumagem menos colorida e sem dimorfismo sexual, em comparação com outras aves (SCHREIBER; BURGER, 2002).

As aves marinhas podem ser divididas em dois grandes grupos, a partir da área utilizada como habitat: as de ambiente costeiro e as de ambiente oceânico ou pelágico. A Ordem Procellariiformes está inserida no segundo grupo e abriga a maior parte das espécies, com seus indivíduos vivendo em mar aberto, aparecendo ocasionalmente no litoral sul brasileiro (SICK, 1997; VOOREN; FERNANDES, 1989). A principal característica diagnóstica desse grupo são as narinas tubulares, presentes em todas as quatro famílias (BROOKE, 2002; ONLEY; SCOFIELD, 2007). Nidificam em colônias situadas em pequenas ilhas oceânicas, geralmente afastadas do continente (VOOREN; FERNANDES, 1989). Com maior concentração na área da plataforma continental, onde a alimentação é mais rica, buscam peixes, pequenos crustáceos, cefalópodes e, em alguns casos, alimentam-se de carcaças encontradas na água (OLMOS, 2009; ONLEY; SCOFIELD, 2007; SICK, 1997). Em razão das mudanças sazonais de produtividade biológica nos oceanos, influenciadas pelas condições oceanográficas e de aporte de nutrientes, e das variações climáticas, os Procellariiformes realizam migrações de grandes distâncias, buscando áreas de alimentação e invernagem (VOOREN; FERNANDES, 1989). Além destes fatores, os fortes ventos que sopram no Atlântico também influenciam no aparecimento de aves marinhas no litoral gaúcho, por trazerem indivíduos fracos para perto da costa (SICK, 1997; VOOREN; FERNANDES, 1989).

Compreendendo 15 gêneros e 80 espécies, Procellariidae é a família mais diversa dentro dos Procellariiformes (BROOKE, 2002; ONLEY; SCOFIELD, 2007; SICK, 1997). O gênero *Puffinus*, com aproximadamente 20 espécies, é caracterizado por indivíduos de

pequeno e médio porte, com narinas menos proeminentes em relação aos indivíduos de alguns outros gêneros (ONLEY; SCOFIELD, 2007; SICK, 1997). Dentre as espécies do gênero, seis apresentam registros no Brasil, sendo três delas mais comuns no litoral sul: *P. puffinus* (Brünnich, 1764) – bobo-pequeno, *P. gravis* (O'Reilly, 1818) – bobo-grande-de-sobre-branco, e *P. griseus* (Gmelin, 1789) – bobo-escuro (CBRO, 2011; VOOREN; FERNANDES, 1989).

A espécie *P. puffinus* se reproduz no Oceano Atlântico, acima dos 30ºN de latitude, de maio a setembro, em ilhas da Islândia, do Reino Unido, da França e de Portugal, e em alguns pontos da costa leste da América do Norte (WARHAM, 1990; ONLEY; SCOFIELD, 2007). Migra para a América do Sul após o período reprodutivo, sendo abundante na plataforma continental do Rio Grande do Sul (RS) principalmente no período de setembro a novembro (PETRY *et al*., 2008; VOOREN; FERNANDES, 1989). Os indivíduos permanecem por alguns meses, retornando ao norte somente no próximo ano (ONLEY; SCOFIELD, 2007). Sua distribuição mundial está representada na Figura 2A. É a menor entre as três espécies, medindo em torno de 35 cm de comprimento total. Apresenta o dorso enegrecido em contraste com o ventre, que é branco (FIGURA 2B) (ERIZE; MATA; RUMBOLL, 2006).

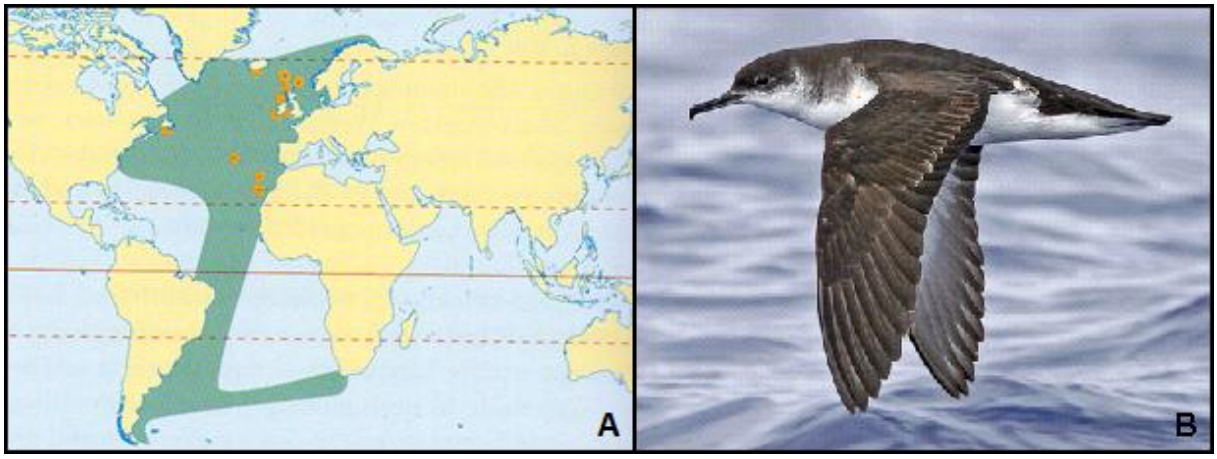

Figura 2. *Puffinus puffinus.* A) Área de distribuição mundial da espécie, hachurada em verde, e áreas de reprodução, em laranja. Fonte: ONLEY; SCOFIELD, 2007. B) Fonte: foto de Ruedi Aeschlimann (www.vogelwarte.ch).

A espécie *P. gravis* procria no Atlântico meridional, no arquipélago de Tristão da Cunha e nas Malvinas, entre setembro e abril (CUTHBERT, 2005; ONLEY; SCOFIELD, 2007; VOOREN; FERNANDES, 1989). No fim do período reprodutivo, os adultos iniciam uma migração transequatorial, rumando para o norte em direção ao Canadá e à Islândia, onde

permanecem durante o verão boreal, retornando para os locais de reprodução assim que termina o inverno no Hemisfério Sul (BIRDLIFE, 2009; NEWTON; DALE, 1996). Habita praticamente todo o Oceano Atlântico, de norte a sul (Figura 3A). De coloração escura no dorso e branca no ventre, com uma grande mancha difusa de coloração marrom claro, é a maior entre as três espécies, apresentando em média 50 cm de comprimento total. Diferente de *P. puffinus*, a parte superior da cauda é branca, formando uma nítida mancha, assim como a coleira na nuca, que às vezes está presente (Figura 3B) (ERIZE; MATA; RUMBOLL, 2006; ONLEY; SCOFIELD, 2007; VOOREN; FERNANDES, 1989). Segundo Neves *et al*. (2006a), é a espécie de *Puffinus* mais abundante no litoral do Rio Grande do Sul.

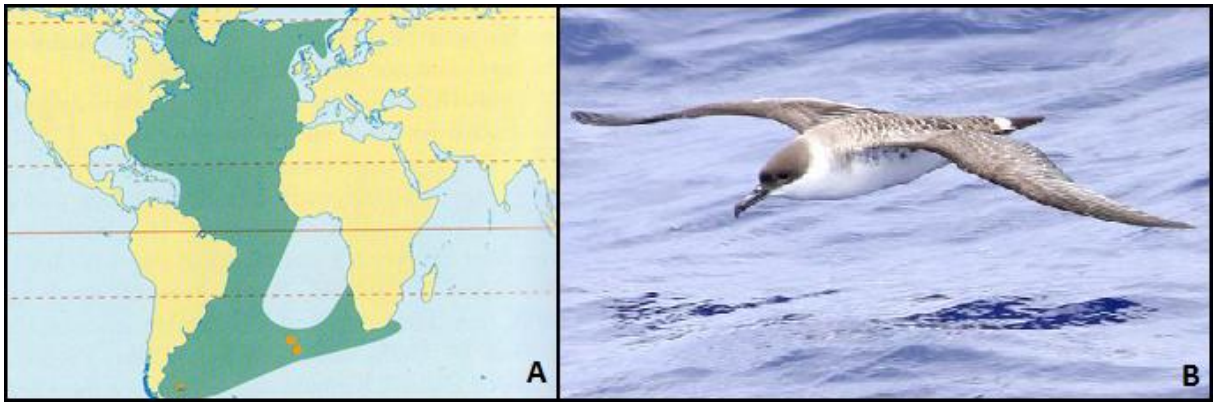

Figura 3. *Puffinus gravis.* A) Área de distribuição da espécie, hachurada em verde, e áreas de reprodução, em laranja (Fonte: ONLEY; SCOFIELD, 2007). B) Fonte: foto de Ignacio Benites Moreno.

Segundo a IUCN (2012), *P. puffinus* e *P. gravis* estão listados na *Red List of Threatened Species* (Lista Vermelha de Espécies Ameaçadas) na categoria *Least Concern* (baixa preocupação). Contudo, considerando a grande abundância e a ampla distribuição destas aves marinhas, é necessário ampliar os estudos que levem em conta a ecologia e a conservação destas espécies nas diferentes regiões do seu ciclo de vida. Isso porque elas são alvo de diversas ameaças por conta de ações humanas, como a predação direta, capturas acidentais em redes de pesca, perda de habitats de reprodução e alimentação e, de um modo geral, sofrem também com os impactos das mudanças climáticas (BUGONI *et al*., 2008; PAES; MONTEIRO-NETO, 2009; DERRAIK, 2002). Além disso, a poluição causada pelo descarte de substâncias tóxicas no ambiente marinho afeta diretamente os indivíduos que o utilizam (FURNESS; CAMPHUYSEN, 1997).

As aves são utilizadas como bioindicadoras da poluição marinha por apresentarem algumas características que as diferenciam de outras espécies: são numerosas, coloniais, têm sua ecologia relativamente bem conhecida e ocupam altos níveis na cadeia trófica, podendo sofrer com o processo de biomagnificação (FURNESS; CAMPHUYSEN, 1997; MONTEIRO; FURNESS, 1995). Essa última característica é apropriada principalmente para poluentes que são lipossolúveis, como organoclorados e metais não essenciais (MONTEIRO; FURNESS, 1995).

Estudos apontaram concentrações de metais não essenciais e pesticidas quase 40 vezes maiores em diversas espécies de trinta-réis e 130 vezes maiores em pato-mergulhão (*Mergus merganser*), se comparadas com a concentração encontrada no plâncton, alimento dos peixes consumidos por estas espécies (SICK, 1997). Monteiro, Granadeiro e Furness (1998) registraram concentrações de mercúrio até 150 vezes maiores nas penas de seis espécies de aves marinhas em relação às presas analisadas, como peixes, cefalópodes e crustáceos.

Como todo bioindicador, existem vantagens e desvantagens em se usar as aves marinhas. Elas são excelentes bioindicadores por serem sensíveis aos químicos e terem uma ampla distribuição nas áreas costeiras e marinhas, onde a poluição geralmente é alta e os contaminantes são transportados rapidamente através dos sistemas aquáticos e da cadeia trófica (BURGER; GOCHFELD, 2004). Outra característica importante é que muitas espécies de aves marinhas são migratórias, viajando grandes distâncias para obter alimento, retirando recursos de diferentes áreas. Os níveis aparentes em seus tecidos, graças a esse comportamento, servem como indicadores de contaminação em variadas escalas de espaço (BURGER; GOCHFELD, 2004). Apesar dessa integração de variáveis ser positiva, algumas características podem representar uma desvantagem (FURNESS; CAMPHUYSEN, 1997; BURGER; GOCHFELD, 2004). Se altos níveis de contaminantes forem encontrados em organismos migratórios amostrados nas áreas de invernagem, por exemplo, será necessário um estudo mais detalhado para avaliar o local aproximado da contaminação (BURGER; GOCHFELD, 2004). Técnicas como a utilização de isótopos estáveis podem auxiliar na identificação de possíveis áreas de alimentação, um dos principais fatores para a acumulação dos metais não essenciais nas aves marinhas (BEARHOP *et al.*, 2000; BRYAN *et al.*, 1979; FURNESS; CAMPHUYSEN, 1997; SCHEUHAMMER, 1987).

4 ÁREA DE ESTUDO

A área estudada, de acordo com sua posição geográfica, está incluída na Zona Subtropical Sul, sob o controle de massas de ar marítimas, de origem tropical e polar (HASENACK; FERRARO, 1989). Sofre influência de duas correntes marinhas importantes: a do Brasil, que carrega águas tropicais oligotróficas vindas do norte, com temperaturas maiores que 20ºC e salinidade maior que 36, e a das Malvinas, transportando águas subantárticas, com temperaturas máximas em torno de 15ºC e salinidade média de 34 – representando uma importante fonte de nutrientes para a plataforma continental (GARCIA, 1998; GUERRERO; PIOLA, 1997; EMILSSON, 1961). Essas duas correntes confluem aproximadamente entre as latitudes 32º e 40ºS, originando a Convergência Subtropical do Atlântico Sul Ocidental (CASTELLO; MÜLLER, 1977) (Figura 4), uma das regiões com maior produtividade biológica dos oceanos, principalmente na zona costeira, entre a plataforma continental e o talude (LONGHURST *et al.*, 1995; PIOLA; MATANO, 2001).

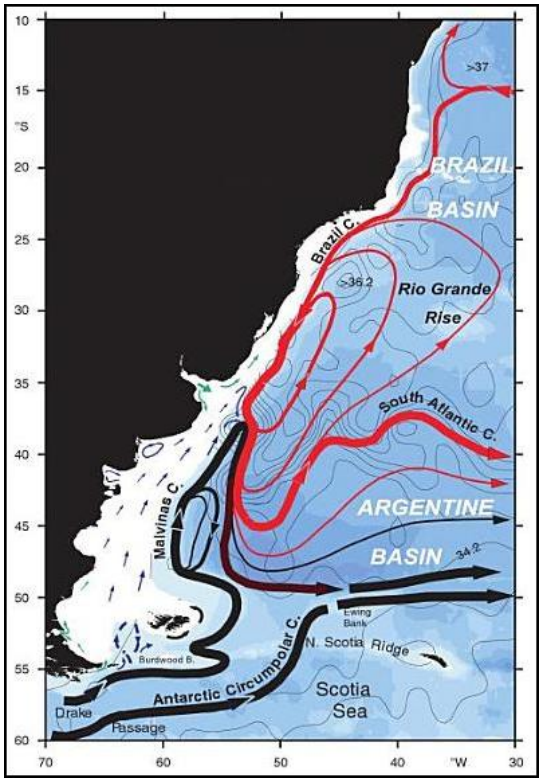

Figura 4. O encontro da Corrente das Malvinas (preta), vinda do sul, e da Corrente do Brasil (vermelha), vinda do norte, forma a Convergência Subtropical do Atlântico Sul Ocidental, entre as latitudes de 32º e 40º S. Fonte: PIOLA; MATANO, 2001.

Segundo Vooren (1998), esta região ocupa uma posição estratégica levando-se em conta uma rede de relações ecológicas que abrange as Américas e o Oceano Atlântico como um todo. Populações de aves que nidificam em várias partes do globo encontram no sul do Brasil os recursos ecológicos indispensáveis para sua sobrevivência e seu acondicionamento físico entre as etapas dos seus ciclos migratórios.

O litoral do Rio Grande do Sul, praticamente retilíneo, apresenta as características mais uniformes da costa brasileira e possui orientação nordeste-sudoeste (NE-SW). Estende-se por uma distância aproximada de 620 km, desde o município de Torres, ao norte (29°19'S; 49°43'W), até a barra do Arroio Chuí, ao sul (33°44'S; 53°23'W) (TOMAZELLI; VILLWOCK, 2000). O presente estudo foi realizado no litoral norte e médio leste, de Torres (29°19'S; 49°43'W) à barra da Lagoa do Peixe (31º15'S; 50º54'W), no município de Tavares, compreendendo aproximadamente 270 km de extensão (Figura 5). A setorização do litoral está de acordo com a estabelecida pelo Programa de Gerenciamento Costeiro da Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul (GERCO/FEPAM-RS).

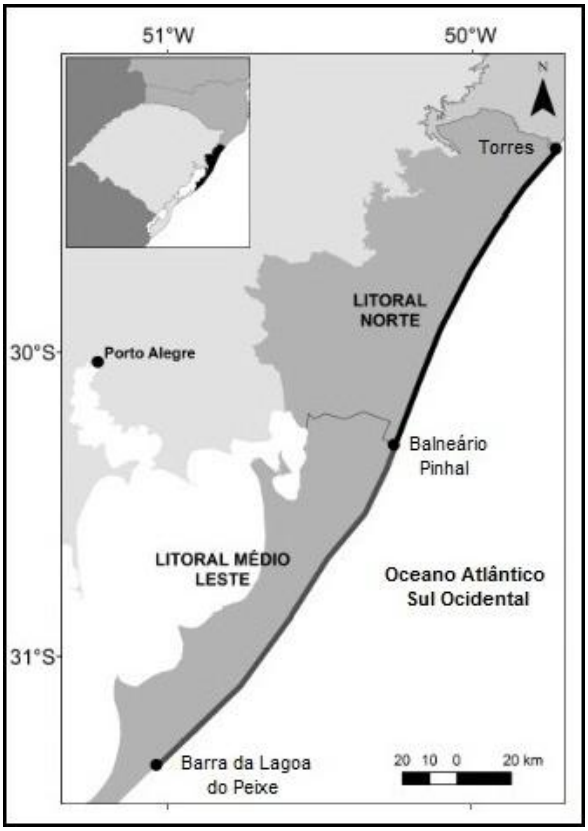

Figura 5. Mapa demonstrativo da área de estudo, compreendendo aproximadamente 270 km de extensão, englobando todo o litoral norte, do município de Torres ao Balneário Pinhal, e parte do litoral médio leste, de Palmares do Sul até a Barra da Lagoa do Peixe, no município de Tavares, RS. Fonte: cedido por Karina Bohrer do Amaral.

5 MATERIAL E MÉTODOS

Para as espécies de aves ocorrentes no território brasileiro, a nomenclatura utilizada no presente estudo seguiu a Lista das Aves do Brasil (CBRO, 2011). Para outras espécies de aves, não ocorrentes no Brasil, e para os demais *taxa* citados no trabalho, foi utilizada a classificação do *World Register of Marine Species* (APPELTANS *et al.*, 2012).

As coletas do material biológico possuem autorização do SISBIO para atividades com finalidade científica, número 20185. Juntamente com todos os outros processos realizados, estão de acordo com o protocolo *Method 3052 - Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices* (EPA, 1996). Os procedimentos estão descritos e detalhados a seguir.

5.1 MÉTODOS DE NECROPSIA E COLETA DAS AMOSTRAS

As amostras foram coletadas em monitoramentos de praia mensais, realizados pelo Grupo de Estudos de Mamíferos Aquáticos do Rio Grande do Sul (GEMARS), de Torres à barra da Lagoa do Peixe, no município de Tavares, entre os anos de 2009 e 2012. Os indivíduos coletados foram identificados através das características diagnósticas (morfologia externa e plumagem) e de medidas morfométricas externas (ONLEY; SCOFIELD, 2007; SICK, 1997; VOOREN; FERNANDES, 1989). Somente os indivíduos em baixo estado de decomposição foram aproveitados, pela necessidade de utilização de seus órgãos. A escolha dos indivíduos os quais tiveram amostras coletadas foi realizada de acordo com uma adaptação do sistema utilizado para classificação de carcaças de mamíferos marinhos por Geraci e Lounsbury (2005) (Anexo 1), já que não existe classificação específica para aves marinhas. Neste sistema, animais e carcaças são classificados em cinco categorias, de acordo com o grau de decomposição. Para este trabalho, foram utilizados apenas os ocorrentes nas categorias 2 e 3 (Figura 6A), que são as mais indicadas para estudos de toxicologia, incluindo análises de metais não essenciais. Além destes, espécimes que vieram a óbito no Setor de Reabilitação de Animais Silvestres e Marinhos (CERAM) do Centro de Estudos Costeiros, Limnológicos e Marinhos (CECLIMAR/IB/UFRGS), entre 2009 e 2012, também tiveram

seus tecidos coletados. As necropsias foram realizadas nos laboratórios do CECLIMAR/IB/UFRGS.

Os tecidos amostrados foram fígado, rim e músculo peitoral, sendo coletada a maior quantidade possível de tecido, ou o órgão inteiro, pelo fato dos indivíduos do gênero *Puffinus* serem pequenos. No momento da dissecação dos animais, os tecidos foram coletados com lâminas de bisturi estéreis, uma para cada amostra, e posteriormente conservados em sacos plásticos, individuais e identificados, e mantidos congelados em freezer a -4ºC até o momento de sua utilização para a secagem. O acesso aos órgãos de cada espécime foi realizado pela região peitoral, com incisão realizada a partir do osso esterno (Figura 6B). Todas as informações necessárias para a identificação de cada animal, como número de registro, local e data da coleta, seu aspecto externo e interno, além da possível identificação do sexo, foram anotadas em uma ficha de necropsia previamente confeccionada (Anexo 2).

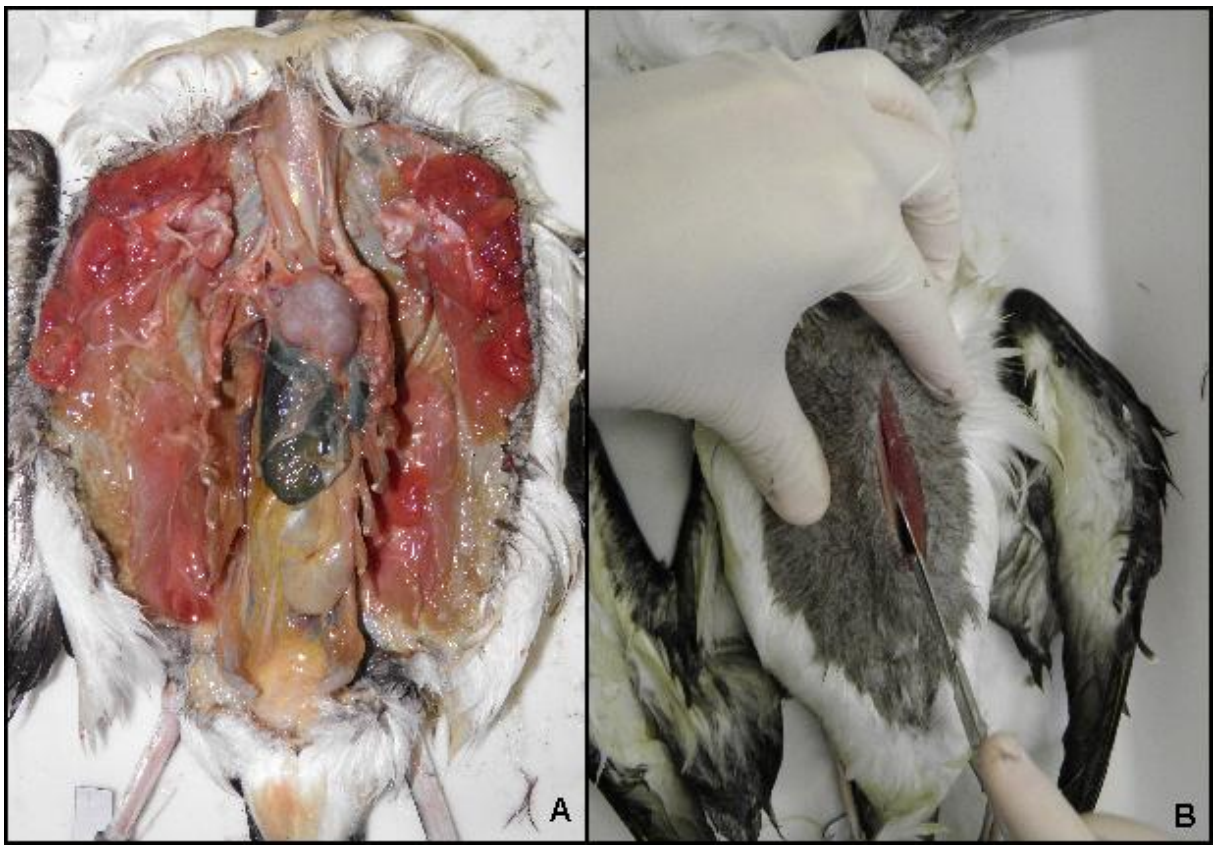

Figura 6. Metodologia de necropsia dos indivíduos de *Puffinus*. A) Aspecto geral interno de indivíduo em baixo estado de decomposição (classificação 3) utilizado para o trabalho. Fonte: foto de Thamara Salvagni; B) Incisão na região peitoral, a partir do osso esterno, para acesso aos órgãos e coleta das amostras. Fonte: foto de Paola Giannini Foletto.

5.2 MÉTODOS DE ANÁLISE LABORATORIAL

A análise laboratorial constitui-se de três etapas distintas: a primeira foi realizada no Laboratório de Água, Sedimento e Biologia do Pescado do CECLIMAR/IB/UFRGS, e as posteriores no Laboratório de Ecotoxicologia do CENECO/IB/UFRGS.

5.2.1 Secagem

Depois de descongeladas e lavadas com água destilada-deionizada, as amostras tiveram suas massas aferidas em cápsulas de porcelana, para determinação da massa úmida total de tecido disponível (Figura 7A). Nesta mesma cápsula, as amostras foram mantidas em estufa, a 60ºC, até que estivessem totalmente desidratadas (Figura 7B). A partir daí, com o auxílio de almofariz e de pistilo, os tecidos foram moídos até se transformarem em pó, o qual foi armazenado e mantido em recipientes plásticos até o início da próxima etapa (Figuras 7C e 7D). Para evitar a contaminação das amostras por outros metais, todo o material utilizado durante o processo de secagem passou por um processo de esterilização, sendo mantido imerso em ácido nítrico 25% por 24 horas. Antes da próxima utilização no laboratório, o material foi lavado com água destilada-deionizada.

5.2.2 Digestão

Para a realização desta etapa foi utilizado um microondas MDS 2000 - Microwave *Digestion System*, automaticamente programado para as diferentes etapas de digestão. Primeiramente, para cada metal analisado, 0,5 g de amostra foi digerida em um frasco de teflon, contendo também 2 ml de água destilada-deionizada e 5 ml de ácido nítrico 65%, durante uma hora. Após esta etapa, submeteu-se este conjunto de tubos a mais um processo específico para a total digestão das amostras. Para garantir que não houve nenhuma contaminação externa por metais em todos os processos realizados até aqui, tubos controle estavam presentes em todas as etapas da digestão. Estes controles continham as mesmas

quantidades de água e ácido nítrico 65% presentes nos frascos das amostras. Após o término da digestão, e quando as amostras já se encontravam em temperatura ambiente, cada uma delas passou por uma filtração em papel filtro quantitativo MN640W Macherey-Nagel, com diâmetro aproximado de 12,5 cm. Este filtrado foi então coletado em um balão volumétrico de 50 ml e avolumado com água destilada-deionizada, para que seu conteúdo pudesse ser totalmente homogeneizado. Estes balões foram mantidos em geladeira entre 2 e 4ºC, sendo retirados somente no momento das análises por espectrofotometria.

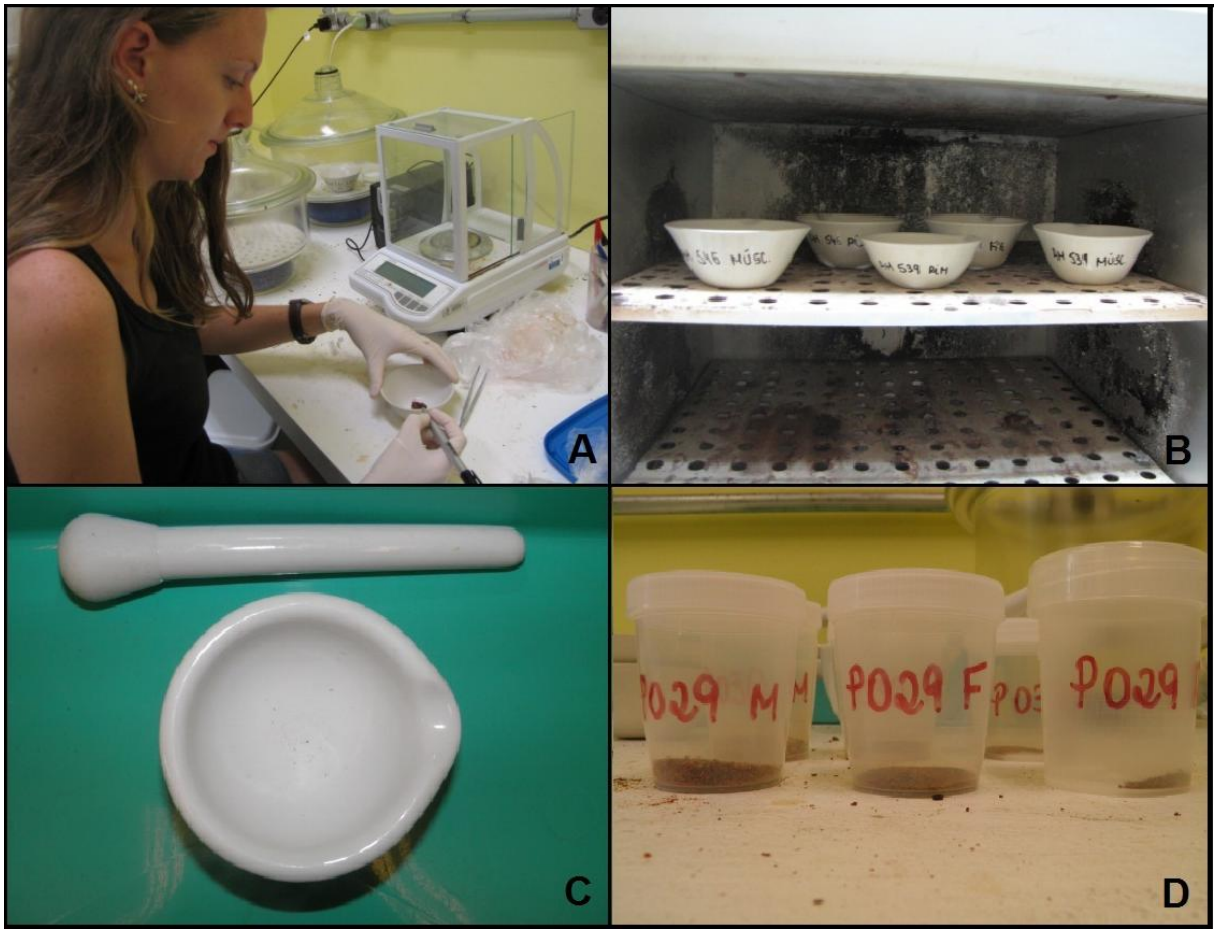

Figura 7. Etapas do processo de secagem: A) Identificação das cápsulas e aferimento da massa das amostras; B) Amostras mantidas em estufa a 60ºC até a total desidratação; C) Almofariz e pistilo, materiais utilizados para moagem dos tecidos secos; D) Amostras já moídas e acondicionadas em potes plásticos até a próxima etapa. Fonte: fotos de: A - Eliane Guimarães; B, C e D - Thamara Salvagni.

5.2.3 Espectrofotometria

A determinação das concentrações de cada metal foi realizada em duplicata por amostra tecidual. A determinação dos níveis de chumbo e cádmio foi realizada através de espectrofotometria de absorção atômica por forno de grafite Perkin Elmer AAS SIMAA 6000, enquanto a de mercúrio foi realizada por espectrofotometria por absorção atômica de vapor a frio Perkin Elmer AAS 3300 com FIA acoplado. Os resultados foram analisados por comparação com uma curva padrão pré-determinada, e os dados são apresentados na unidade µg/g de massa seca. Os limites de quantificação analítica (*i.e.* valor mínimo detectável pelo espectrofotômetro) para cádmio, chumbo e mercúrio são, respectivamente, 0,012 µg/g, 0,042 µg/g e 0,028 µg/g.

5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises estatísticas foram realizadas através do software PASW Statistics (SPSS) 18.0. Para aceitar a hipótese de que todos os grupos de valores apresentavam uma distribuição normal, inclusive os que desviavam da distribuição Gaussiana, os dados foram matematicamente transformados (*log*). As variáveis quantitativas referentes à concentração de cada metal em cada tecido foram, primeiramente, avaliadas através de análise de variância (ANOVA). Devido à alta heterogeneidade de variâncias e à interação significativa entre as duas variáveis principais (Espécie x Tecido), foi utilizado o Teste de Bonferroni para uma comparação múltipla entre as médias de cada metal presente por tecido, com valores considerados significativamente diferentes quando $p<0,05$, com intervalo de confiança de 95%. As correlações entre as concentrações dos metais nos três tecidos foram testadas a partir do Coeficiente de Correlação de Spearman, teste não-paramétrico que independe da distribuição linear dos valores e que apresenta resultados mais robustos mesmo com um *n* reduzido em cada subgrupo analisado. Valores mais próximos de 1 indicam correlação altamente positiva, e foram considerados significativos quando $p<0,05$.

Também foi calculado o Coeficiente de Variação (CV = 100 x desvio padrão/média), que indica, neste caso, qual metal apresentou a maior variação e em qual tecido ela foi encontrada. Os resultados são apresentados em unidade percentual (%).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No total, foram coletadas 87 amostras referentes aos tecidos renal, hepático e muscular de 29 indivíduos, entre os anos de 2009 e 2012 no litoral norte e médio leste do RS (Tabela 1). Durante esse período, foram realizados 61 monitoramentos de praia, com a coleta de 93 espécimes de *Puffinus puffinus* e 38 de *P. gravis*, dos quais 20 e 2 indivíduos, respectivamente, foram utilizados neste trabalho. Além desses, o Setor de Reabilitação recebeu um total de quatro indivíduos de *P. puffinus* e sete de *P. gravis* no período de estudo. Destes, dois *P. puffinus* e cinco *P. gravis* fizeram parte do *n* amostral.

Dentre os indivíduos de *P. puffinus* (*n*=22), o comprimento total médio foi de 35,4 ± 1,6 cm com massa média de 281,3 ± 40,7 g. Para 16 exemplares de *P. puffinus* coletados no litoral sul do RS, Vooren e Fernandes (1989) encontraram massa média de 316 g (240-440 g). Destes, apenas três estavam dentro do considerado normal para a espécie, que é de 420 g, sendo que os outros 13 apresentavam massa em torno de 30% abaixo que a média descrita para *P. puffinus*. Harris (1966) encontrou uma média de 430 ± 15 g, a partir de 15 indivíduos de *P. puffinus*, em colônia na Ilha Skokholm, no País de Gales. Os espécimes de *P. gravis* utilizados no presente estudo (*n*=7) apresentaram valores mais altos de CT e massa, respectivamente, 46,6 ± 3,6 cm e 469 ± 102,7 g. Cuthbert (2005) encontrou massa média de 761 ± 59 g para 36 indivíduos de *P. gravis*, que estavam chegando às Ilhas Gough, no início do período reprodutivo. A média da massa de carcaças encontradas na Ilha Brier, na província canadense da Nova Escócia, foi de 833 ± 77,6, em 1974 (*n*=50), e de 946 ± 69 g, em 1975 (*n*=8) (BROWN *et al.*, 1981). Vooren e Fernandes (1989), encontraram massa média de 551 g (420-780 g) para 9 indivíduos de *P. gravis* no litoral sul do RS. Haman *et al*. (2013) apresentaram, para a costa dos Estados Unidos, grande diferença entre os valores de indivíduos capturados vivos e de carcaças encontradas na praia, no ano de 2007, respectivamente, 844 ± 128 g e 458 ± 28 g. A maioria dos indivíduos utilizados no presente estudo foram recolhidos na beira da praia, e sabe-se que o processo de decomposição, por mais fresca que esteja a carcaça, influencia na massa aferida. Os valores médios, para ambas as espécies, estão abaixo daqueles encontrados em aves em áreas de reprodução e invernagem e, segundo Vooren e Fernandes (1989), as massas de carcaças recolhidas na praia não servem para representar aves sadias.

Tabela 1. Registro e informações referentes aos 22 indivíduos de *Puffinus puffinus* e sete de *P. gravis*, coletados no litoral norte e médio leste do RS, que tiveram seus tecidos analisados.

	Nº AMOSTRA	DATA	CT (cm)	MASSA (g)	SEXO	PROCEDÊNCIA
P. puffinus						
Monitoramento						
AM270	**P001**	Nov-2010	35,5	232	I	Mostardas
AM282	**P002**	Nov-2010	33,7	249	I	Mostardas
AM291	**P003**	Nov-2010	36	248	M	Mostardas
AM288	**P004**	Nov-2010	33,5	263	I	Mostardas
AM283	**P005**	Nov-2010	37,5	286,4	I	Mostardas
AM058	**P006**	Out-2009	35,5	273	I	Tramandaí
AM051	**P007**	Out-2009	31	325	F	Palmares do Sul
AM057	**P008**	Out-2009	35	340	I	Cidreira
AM030	**P009**	Out-2009	36,8	345,6	I	Mostardas
AM031	**P010**	Out-2009	35,3	320	I	Mostardas
AM035	**P011**	Out-2009	37,5	290	I	Mostardas
AM039	**P012**	Out-2009	36,5	350,5	I	Mostardas
AM276	**P013**	Nov-2010	*	*	I	Mostardas
AM294	**P014**	Nov-2010	34,4	286	I	Mostardas
AM371	**P015**	Out-2011	36	226,1	I	Torres
AM373	**P016**	Out-2011	36,2	266	I	*
AM023	**P017**	Out-2009	35	277,7	I	Mostardas
AM390	**P020**	Nov-2011	34,5	243	I	Arroio do Sal
AM546	**P021**	Nov-2012	37,7	320	M	Balneário Pinhal
AM539	**P022**	Nov-2012	36,8	305	F	Tramandaí
CERAM						
1999	**P018**	Nov-2009	36,5	240	I	Imbé
2414	**P019**	Jan-2011	33,4	220	I	Capão da Canoa
P. gravis						
Monitoramento						
AM393	**P023**	Dez-2011	41	690	I	Cidreira
AM398	**P025**	Dez-2011	51,4	490	I	Palmares do Sul
CERAM						
2818	**P024**	Jan-2012	47,8	430	I	Tramandaí
2070	**P026**	Jan-2010	43	420	I	Palmares do Sul
2055	**P027**	Jan-2010	46,5	383,4	I	Tramandaí
2054	**P028**	Jan-2010	47,9	420	I	Palmares do Sul
2400	**P029**	Jan-2011	49	450	I	Xangri-lá

CERAM = Setor de Reabilitação de Animais Silvestres e Marinhos; CT = comprimento total; AM = aves marinhas, código de campo dos monitoramentos; M = macho, F = fêmea, I = indeterminado. * dados não coletados.

Dos 22 indivíduos de *P. puffinus* utilizados neste trabalho, 21 foram encontrados nos meses de outubro e novembro, logo após o fim do período reprodutivo da espécie (GUILFORD *et al.*, 2009; WARHAM, 1990). Por realizarem uma migração transequatorial, estes animais necessitam acumular uma grande quantidade de gordura que, em parte, serve

como combustível para enfrentar as longas distâncias, principalmente em relação aos jovens (GUILFORD *et al*., 2009; HARRIS, 1966; ODUM; CONNELL; STODDARD, 1961; PERRINS; HARRIS; BRITTON, 1973). Sem uma reserva energética suficiente, muitos podem acabar fracos, não conseguindo completar o deslocamento para as áreas de invernagem. O mesmo pode explicar a baixa massa dos sete espécimes de *P. gravis* avaliados, apesar de terem sido encontrados durante o período reprodutivo da espécie, entre setembro e abril. A ocorrência desses indivíduos durante os meses quentes pode indicar a presença, na costa brasileira, de jovens não-reprodutivos e adultos que não obtiveram sucesso na reprodução (BUGONI; FURNESS, 2009; ROWAN, 1952).

Apenas quatro *P. puffinus* tiveram o sexo determinado macroscopicamente, dos 29 indivíduos de *Puffinus* necropsiados. Uma hipótese para explicar a dificuldade neste tipo de identificação para ambas as espécies seria a possibilidade de estes indivíduos serem jovens, que não apresentam as gônadas totalmente desenvolvidas (SCHREIBER; BURGER, 2002; WORK, 2000). Esses animais iniciam o processo de migração ainda muito jovens, logo após o fim do período de cuidado parental, e realizam-no todo ano, estando presentes em nossa costa também durante os primeiros anos de vida (PERRINS; HARRIS; BRITTON, 1973; RICHDALE, 1963; ROWAN, 1952; WARHAM, 1990). Segundo Richdale (1963), as espécies do gênero *Puffinus* aparentam reproduzir entre o quinto e o sétimo ano de idade, apesar de existirem exceções, como a documentação de reprodução em espécimes com três anos de idade (PERRINS; HARRIS; BRITTON, 1973).

As concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio encontradas nos tecidos de *P. puffinus* e *P. gravis* são apresentadas na Tabela 2.

Devido à baixa quantidade de tecido renal de quatro espécimes de *P. puffinus* (P001, P002, P003 e P021), com massa úmida média de 0,885 ± 0,07 g, quatro amostras desse tecido não puderam ser analisadas. Em relação aos diferentes tecidos analisados, o músculo peitoral foi o que apresentou as menores concentrações de cádmio e mercúrio, tanto para *P. puffinus* quanto para *P. gravis*. Apesar disso, foi no tecido muscular que o único valor de chumbo foi detectado, 0,440 µg/g em uma amostra de *P. puffinus*. Já o tecido renal, também para ambas as espécies, apresentou as maiores concentrações de cádmio, enquanto o fígado indicou uma maior presença de mercúrio. As concentrações de cádmio e mercúrio apresentaram correlação positiva tanto no tecido renal (r_s=0,629, p<0,05) quanto no tecido hepático (r_s=0,667, p<0,05) para *P. puffinus* e forte correlação positiva no tecido hepático para *P. gravis* (r_s=0,865, p<0,05).

Tabela 2. Concentrações mínima, máxima, média, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) de cádmio, chumbo e mercúrio nos tecidos renal, hepático e muscular dos indivíduos de *Puffinus puffinus* e *P. gravis.*

	RENAL*			**HEPÁTICO**			**MUSCULAR**		
	Cd	**Pb**	**Hg**	**Cd**	**Pb**	**Hg**	**Cd**	**Pb****	**Hg**
P. puffinus (22)									
média ± DP	14,26 ± 22,12	ND	1,72 ± 0,82	5,44 ± 7,43	ND	2,88 ± 1,98	0,20 ± 0,28	-	0,69 ± 0,32
mínima	0,556	ND	0,572	0,226	ND	0,807	ND	ND	0,243
máxima	78,9	ND	3,84	30,7	ND	8,11	0,867	0,44	1,5
CV	155	-	48	136	-	69	135	-	47
P. gravis (7)									
média ± DP	105,95 ± 75,13	ND	13,22 ± 8	19,92 ± 13,76	ND	23,14 ± 17,17	0,26 ± 0,15	ND	1,89 ± 1,18
mínima	7,89	ND	3,31	8,51	ND	5,36	ND	ND	0,998
máxima	224	ND	27,6	43,5	ND	47,1	0,458	ND	3,63
CV	71	-	61	69	-	74	57	-	62

O número entre parênteses representa o *n* amostral. Unidade: µg/g de massa seca. ND: não detectado por estar abaixo do limite de quantificação (Cd = 0,012 µg/g; Pb = 0,042 µg/g; Hg = 0,028 µg/g). *média e DP calculados com base em 18 indivíduos. **apenas uma amostra teve valor quantificado (0,44 µg/g), por isso não há cálculo para média e DP.

De um modo geral, essa relação específica entre metais e tecidos é bastante conhecida para aves marinhas. Osborn, Harris e Nicholson (1979) e Osborn, Harris e Young (1987) encontraram associação entre o cádmio e o tecido renal e entre o mercúrio e o fígado em indivíduos de *P. puffinus*, assim como para outras duas espécies, *Fulmarus glacialis* e *Fratercula arctica,* coletadas no Atlântico Norte. Em *P. puffinus* do arquipélago de St. Kilda, na Escócia, Bull *et al.* (1977) encontraram níveis de cádmio em torno de seis vezes maior no rim em comparação com o fígado. Em outra espécie de Procellariiformes, *Calonectris diomedea*, os espécimes coletados nas Ilhas Selvagens, no Atlântico Norte, e no Mar Mediterrâneo apresentaram o mesmo padrão de distribuição de cádmio e mercúrio nos tecidos renal e hepático (RENZONI *et al.*, 1986). Esse modelo de distribuição não é exclusivo para as aves, sendo conhecido também para outros grupos de tetrápodes marinhos (THOMPSON[1] *apud* GODLEY; THOMPSON; FURNESS, 1999). Honda, Yamamoto e Tatsukawa (1987), em um estudo sobre a distribuição de metais não essenciais no ecossistema antártico, encontraram o mesmo padrão para mamíferos marinhos, como *Balaenoptera acutorostrata* e *Leptonychotes weddellii*. Gerpe *et al.* (2002) obtiveram valores mais altos para cádmio no rim e para mercúrio no fígado em indivíduos de *Pontoporia blainvillei* na costa da Argentina. Para tartarugas marinhas, diversos trabalhos indicam os mesmos resultados quanto ao padrão

[1] THOMPSON, D. R. Metal Levels in Marine Vertebrates. In: FURNESS, R. W.; RAINBOW, P. S. (Ed.) **Metals in Marine Environment**. Boca Raton: CRC Press, 1990. p. 143-182.

de distribuição dos metais, e Storelli e Marcotrigiano (2003) reuniram algumas destas informações em uma revisão dos dados sobre a acumulação de metais em diversas regiões do globo.

6.1 CÁDMIO

Os valores mais altos de cádmio, tanto para *P. puffinus* quanto para *P. gravis*, foram encontrados no tecido renal, sendo 78,9 µg/g e 224 µg/g, respectivamente. As concentrações médias nesse tecido mostraram-se significativamente maiores do que as encontradas no fígado e no músculo peitoral para *P. gravis* (p=0,035 e p<0,0001). Para *P. puffinus*, os valores apresentados para o tecido renal foram significativamente maiores apenas em relação ao tecido muscular (p<0,0001). Se comparadas as duas espécies, tanto os rins (p<0,0001) quanto o fígado (p=0,005) apresentaram diferença significativa. Todas as correlações entre a concentração de cádmio nos três tecidos mostraram-se positivas, em maior ou menor grau, para *P. puffinus*, e altamente positivas para *P. gravis* (Tabela 3). Isso indica, por exemplo, que as altas concentrações encontradas no tecido renal estão diretamente ligadas aos valores encontrados no tecido hepático, e que se os valores fossem mais altos para o rim, também o seriam para o fígado. Essa tendência foi encontrada para ambas as espécies, mas com maior representatividade para *P. gravis*. A distribuição do cádmio para as duas espécies seguiu o mesmo padrão de outros trabalhos com aves marinhas (HONDA *et al.*, 1990; HUTTON, 1981; LOCK *et al.*, 1992; MUIRHEAD; FURNESS, 1988; NORHEIM, 1987), com concentrações médias maiores no tecido renal, seguido do hepático e do muscular (*P. puffinus* = 71:27:1; *P. gravis* = 408:77:1), como mostra a Figura 8.

Segundo Scheuhammer (1987), níveis de cádmio mais altos no fígado do que no tecido renal somente são encontrados quando a contaminação é recente, com exposição aguda a altas doses. Para *P. puffinus*, o cádmio no tecido renal foi a variável que apresentou a menor homogeneidade dos dados (CV=155). Essa característica de acumulação do cádmio em quantidades muito maiores no rim pode estar relacionada à presença de uma proteína de ligação específica para metais, a metalotioneína, descrita pela primeira vez no córtex renal de cavalos (FURNESS; MONAGHAN, 1987; KÄGI; VALLEE, 1960). Embora o seu papel biológico seja complexo e não esteja totalmente claro, a associação dessa macromolécula com o cádmio e as suas características físicas são compatíveis com uma ampla gama de potenciais

funções como mecanismo de homeostase (*e.g.* transporte, armazenamento e detoxificação de metais, respostas imunológicas, remoção de radicais livres) (KÄGI; VALLEE, 1960; NORDBERG, 1998). Acredita-se que a indução da síntese dessa proteína, após o contato do animal com alguns metais, seria uma forma de limitar os efeitos tóxicos dos mesmos, tornando as altas concentrações de cádmio, por exemplo, inofensivas ou menos tóxicas ao organismo (FURNESS; MONAGHAN, 1987; OSBORN, 1978).

Tabela 3. Coeficiente de Correlação de Spearman (r_s) para concentrações de cádmio nos tecidos renal, hepático e muscular de *Puffinus puffinus* e *P. gravis*. Valores significativos com base em $p<0,05$.

	Cd renal	Cd hepático	Cd muscular
P. puffinus			
Cd renal	-	-	-
Cd hepático	r_s=0,532; p=0,011	-	-
Cd muscular	r_s=0,492; p=0,020	r_s=0,884; p=0,000	-
P. gravis			
Cd renal	-	-	-
Cd hepático	r_s=0,901; p=0,006	-	-
Cd muscular	r_s=0,857; p=0,014	r_s=0,847; p=0,016	-

Independente da grande variabilidade nas concentrações de cádmio, as médias e a distribuição do metal mostraram-se de acordo com trabalhos realizados anteriormente. Barbieri *et al.* (2007) encontraram valores de 10,52 ± 4,8 µg/g no fígado e 19,12 ± 11,68 µg/g no rim de 15 *P. gravis* adultos recolhidos na praia de Atalaia, no Sergipe, Brasil. Para os 15 indivíduos jovens analisados, as médias ficaram em 5,03 ± 1,18 no fígado e 7,50 ± 5,01 µg/g no rim. Apesar de significativos, os valores encontrados para a concentração de cádmio no rim desses indivíduos de *P. gravis* ficam muito abaixo do que os 105,95 ± 75,13 µg/g encontrados no presente estudo. Diversos trabalhos realizados com espécies de *Puffinus* e de outros gêneros de Procellariiformes já apresentaram concentrações tão ou mais altas do que as aqui reportadas. Bull *et al.* (1977) apresentaram, em indivíduos de *P. puffinus* coletados no arquipélago de St. Kilda, na Escócia, média de 24 µg/g de cádmio no tecido hepático, e de 136 µg/g no tecido renal, com valor máximo de 231 µg/g. Em estudo realizado com 23 indivíduos adultos de *P. lherminieri* no Oceano Índico, nas Ilhas Reunião, Kojadinovic *et al.* (2007) obtiveram resultados médios de 53 ± 38 µg/g no fígado e de 147 ± 55 µg/g no rim. Por não representar nenhuma função biológica conhecida aos organismos e por ser tóxico mesmo

em concentrações baixas (NIENCHESKI; MILANI, 2008), resíduos de cádmio no tecido renal ou hepático de vertebrados que ultrapassem os 10 µg/g devem ser vistos como evidência de uma provável contaminação (EISLER, 1985). Diversos efeitos deletérios são conhecidos para interações com o cádmio, como teratogênese, carcinogênese, diminuição do sucesso reprodutivo e danos aos tecidos (HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008; MARQUES JÚNIOR; MORAES; MAURAT, 2009; PARSLOW; JEFFERIES; FRENCH, 1972; SATOH *et al.*, 2002). Segundo Eisler (1985), valores maiores que 200 µg/g em animais de altos níveis tróficos poderiam representar risco de vida. Concentrações de 228 ± 71 µg/g e 94,5 ± 18,4 µg/g em *F. glacialis* e *P. puffinus* foram relacionadas à nefrotoxicidade, visto que o tecido renal dos indivíduos avaliados apresentavam altos índices de lesões, necroses e alterações bioquímicas (NICHOLSON; OSBORN, 1983).

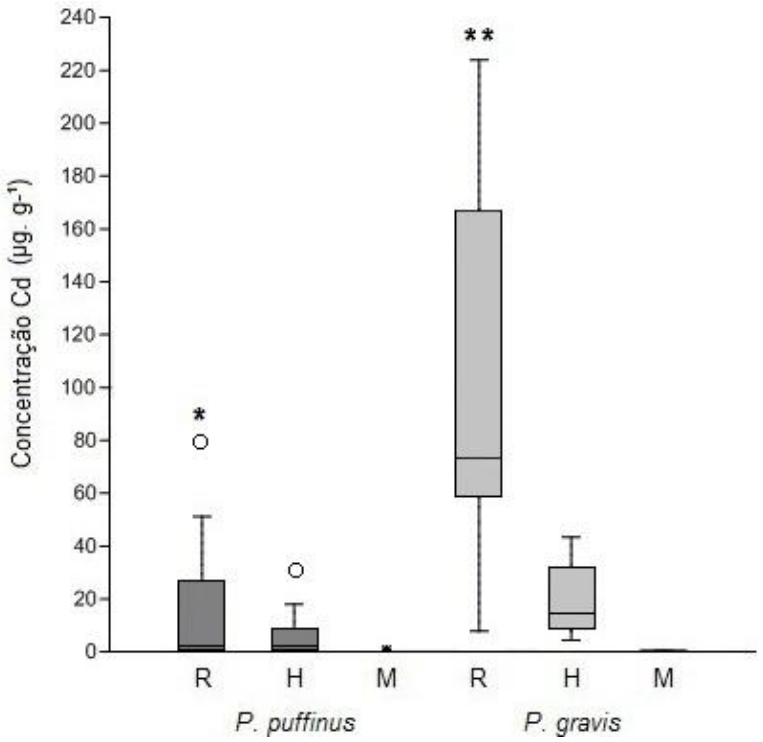

Figura 8. Distribuição das concentrações de cádmio nos tecidos renal, hepático e muscular de *Puffinus puffinus* e *P. gravis*. R = renal; H = hepático; M = muscular. ○: valores *outliers*, discrepantes dos demais; caixas representam o intervalo interquartis; linha central representa a mediana; barras representam as variações ±, excluindo os *outliers*. * valores significativos em relação ao tecido muscular (p<0,05). ** valores significativos em relação aos tecidos hepático e muscular (p<0,05).

6.2 MERCÚRIO

As maiores concentrações de mercúrio foram encontradas no fígado, com valores de 8,11 µg/g para *P. puffinus* e 47,1 µg/g para *P. gravis*, seguidas do rim e do tecido muscular (Figura 9). As razões entre os três tecidos analisados ficaram próximas de 4:2:1 para *P. puffinus* e 12:7:1 para *P. gravis*. Os valores de mercúrio no fígado de *P. puffinus* apresentaram diferença significativa se comparados aos do rim (p=0,007) e do músculo peitoral (p<0,0001), enquanto o tecido hepático de *P. gravis* só diferiu significativamente do tecido muscular (p<0,0001). Encontrou-se diferença significativa (p<0,0001) quando comparados os tecidos hepáticos de ambas espécies, assim como para os tecidos renais (p<0,0001). As correlações entre os níveis de mercúrio nos três tecidos mostraram-se pouco dependentes ou inexistentes para ambas as espécies, com exceção da correlação hepático-renal para *P. gravis* (Tabela 4).

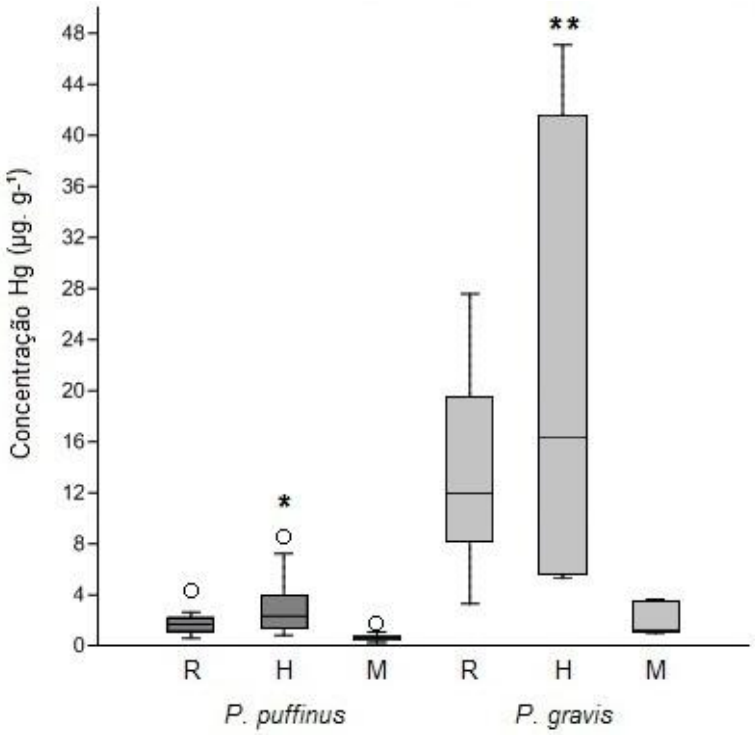

Figura 9. Distribuição das concentrações de mercúrio nos tecidos renal, hepático e muscular de *Puffinus puffinus* e *P. gravis*. R = renal; H = hepático; M = muscular. ○: valores *outliers*, discrepantes dos demais; caixas representam o intervalo interquartis; linha central representa a mediana; barras representam as variações ±, excluindo os *outliers*. * valores significativos em relação aos tecidos renal e muscular (p<0,05). ** valores significativos em relação ao tecido muscular (p<0,05).

A dinâmica do mercúrio nas aves marinhas pode ser entendida como um modelo de diversos fatores que envolvem ingestão através da dieta, absorção no intestino, transporte no sangue, acumulação nos tecidos internos com redistribuição para a plumagem durante o período de muda, e eliminação nos ovos e na excreta (MONTEIRO; FURNESS, 1995). Sabe-se que as maiores concentrações são encontradas nas penas, visto que o processo de crescimento das mesmas representa a principal fonte de eliminação de mercúrio para as aves (MONTEIRO; FURNESS, 1995). Apesar disso, levando-se em conta apenas os tecidos moles, o fígado é o principal acumulador do metal, apresentando os maiores níveis de contaminação (EISLER, 1987; MONTEIRO; FURNESS, 1995). De maneira geral, a grande maioria dos estudos realizados com aves marinhas apresenta o mesmo padrão de distribuição do mercúrio, com valores maiores para o tecido hepático. Osborn, Harris e Nicholson (1979) encontraram concentrações duas vezes maiores no fígado (10,2 ± 1,7 µg/g) do que no rim (4,67 ± 0,62 µg/g) de *P. puffinus* no arquipélago de St. Kilda, na Escócia. Outra espécie, *F. glacialis*, também apresentou valores maiores para o tecido hepático (29,4 ± 4,77 µg/g). Em animais coletados no norte do Oceano Pacífico, os valores médios, apesar de bem abaixo do que os encontrados no presente estudo, mantém a mesma distribuição (fígado>rim>músculo), com 0,049 ± 0,22 µg/g para o tecido hepático de *P. griseus* e 0,11 ± 0,04 µg/g para *P. tenuirostris* (HONDA *et al.*, 1990). Renzoni *et al.* (1986), analisando indivíduos de *C. diomedea* nas Ilhas Selvagens, no Atlântico Norte, encontraram distribuição de 12, 53 ± 2,28 µg/g para o fígado, 4,63 ± 1,48 µg/g para o rim e 2,56 ± 0,75 µg/g para o tecido muscular, e o mesmo padrão foi verificado para espécimes de diferentes populações de três ilhas do Mar Mediterrâneo. Em exemplares de *Spheniscus magellanicus* encontrados mortos na costa brasileira, os valores de mercúrio se mostraram menores do que os encontrados para os *Puffinus* do presente estudo, com 1,6 ± 1 µg/g para o tecido hepático e 0,4 ± 0,2 µg/g para o tecido muscular de aves coletadas no Rio de Janeiro e 0,9 ± 0,4 µg/g no fígado e 0,2 ± 0,2 µg/g no músculo de indivíduos do Rio Grande do Sul (VEGA *et al.*, 2009).

Segundo Eisler (1987) e Scheuhammer (1987), concentrações de mercúrio entre 1 e 10 µg/g, em qualquer amostra biológica, são frequentemente associadas a ambientes com pouca ou nenhuma contaminação pelo uso antropogênico do mercúrio. Níveis desse metal, absorvido através da dieta, considerados letais para diversas espécies de aves estão entre 4 e 40 µg/g (EISLER, 1987; FINLEY; STICKEL; CHRISTENSEN, 1979), intervalo no qual grande parte dos valores encontrados neste estudo se encaixam. Para diversas espécies de aves marinhas, as concentrações máximas reportadas são geralmente menores que 15 µg/g no fígado (FURNESS; HUTTON, 1979; KOJADINOVIC *et al.*, 2007; LOCK *et al.*, 1992;

NORHEIM, 1987; OSBORN; HARRIS; NICHOLSON, 1979). Apesar disso, concentrações extremamente altas, acima de 270 µg/g no tecido hepático, já foram reportadas em espécies de Procellariiformes nas ilhas Gough, no Oceano Atlântico. Muirhead e Furness (1988) encontraram valores de 271 µg/g e 227 µg/g em albatrozes das espécies *Diomedea exulans* e *Phoebetria fusca*, respectivamente. Um indivíduo de *Procellaria cinerea* apresentou 279 µg/g no fígado e, no mesmo estudo, foi encontrada a maior concentração de mercúrio no tecido hepático de uma ave marinha presente na bibliografia, 723 µg/g em espécime de *Phoebastria nigripes* (KIM *et al.*, 1998). Se comparados aos níveis possivelmente letais, citados anteriormente, estes valores chegam a mais de 15 vezes o limite tolerável.

Tabela 4. Coeficiente de Correlação de Spearman (r_s) para concentrações de mercúrio nos tecidos renal, hepático e muscular de *Puffinus puffinus* e *P.gravis*. Valores significativos com base em $p<0,05$. * correlação não existente entre as variáveis.

	Hg renal	Hg hepático	Hg muscular
P. puffinus			
Hg renal	-	-	-
Hg hepático	r_s=0,262; p=0,239	-	-
Hg muscular	r_s=0,427; p=0,048	r_s=0,665; p=0,001	-
P. gravis			
Hg renal	-	-	-
Hg hepático	r_s=0,893; p=0,007	-	-
Hg muscular	r_s=0,536; p=0,215	r_s=0,286; p=0,535	-

Apesar de efeitos relacionados à contaminação por mercúrio serem relatados para aves (*e.g.* BOUTON *et al.*, 1999; GREENER; KOCHEN, 1983; HEINZ, 1979; NICHOLSON; OSBORN, 1983; SPAHN; SHERRY, 1999), as poucas informações referentes a efeitos nocivos aparentes em aves marinhas que apresentam altos níveis do metal podem sugerir que esses sejam naturais e/ou que algumas espécies tenham evoluído para lidar com eles (MONTEIRO; FURNESS, 1995; THOMPSON; FURNESS, 1989). O mercúrio exibe, em Procellariiformes, uma característica específica de bioacumulação devido a processos fisiológicos, e não só por causa da biomagnificação desse metal na cadeia alimentar. Uma ampla variação nas concentrações de mercúrio em aves marinhas está associada a diferenças na dieta, na estratégia de muda e na expectativa de vida (MUIRHEAD; FURNESS, 1988; HONDA *et al.*, 1990). Além desses fatores, é conhecida também a interação entre as concentrações de mercúrio e selênio, elemento essencial à nutrição animal, sendo que a

coacumulação desses metais nos tecidos de órgãos-alvo, que apresentam altos níveis de mercúrio, serve como um mecanismo protetor contra a toxicidade do metal ao organismo (CUVIN-ARALAR; FURNESS, 1991; PELLETIER, 1986). Agindo juntamente com a ação de proteínas de ligação específica com metais, este processo de detoxificação transforma o mercúrio orgânico, normalmente na forma de metilmercúrio, em compostos inorgânicos menos tóxicos (CUVIN-ARALAR; FURNESS, 1991).

6.3 CHUMBO

Das 83 análises realizadas para a determinação das concentrações de chumbo, apenas uma amostra de um indivíduo de *P. puffinus* foi quantificada, com valor de 0,44 µg/g no tecido muscular. Todas as outras medições ficaram abaixo do limite de quantificação do espectrofotômetro (=0,042 µg/g), não sendo possível inferir valores baixos ou nulos para o metal. Barbieri *et al.* (2007) também encontraram níveis pouco expressivos de chumbo em indivíduos de *P. gravis* coletados na costa brasileira, com valores máximos de 0,43 µg/g no rim e 0,48 µg/g no fígado. As análises realizadas por Norheim (1987) nos tecidos renal e hepático não detectaram a presença do metal em nenhum dos 92 indivíduos de 10 diferentes espécies, coletados no Arquipélago de Svalbard, Ártico, e na Antártica. Diferente do mercúrio, por exemplo, o chumbo aparentemente não é biomagnificado através da cadeia trófica, o que pode explicar os baixos níveis relatados neste e em outros trabalhos (*e.g.* HONDA; YAMAMOTO; TATSUAKA, 1987; SZEFER *et al.*, 1993; VEGA *et al.*, 2009). Por outro lado, sabe-se que o chumbo, após incorporado no organismo, concentra-se preferencialmente no sangue e nos ossos (HUEZA; SANT'ANA; PALERMO-NETO, 2008; LELAND; KUWABARA, 1985). Estudos que analisaram a concentração do metal nessas amostras de aves marinhas, coletadas na América do Sul, nos estados Unidos e na Coréia, encontraram valores mais altos do contaminante, chegando a 26 µg/g no tecido sanguíneo (*e.g.* CARVALHO *et al.*, 2013; GONZÁLES-SOLÍS; SANPERA; RUIZ, 2002; LEE *et al.*, 1989; MAEDGEN *et al.*, 1982). Não há um limite de exposição segura ao chumbo determinado para aves marinhas, mas indivíduos de *Phoebastria immutabilis* que vieram a óbito ou que apresentavam sinais de intoxicação, como lesão em órgãos internos e danos neurológicos, foram determinados com níveis de até 110 µg/g no fígado (SILEO; FEFER, 1987).

6.4 FATORES RELACIONADOS AOS NÍVEIS DE CONTAMINAÇÃO

Das diversas formas de contaminação, sabe-se que a dieta é um dos fatores principais na concentração de metais não essenciais, principalmente pela capacidade de ascensão destes poluentes através da cadeia trófica (BRYAN *et al.*, 1979; SCHEUHAMMER, 1987; SPACIE; HAMELINK, 1985). Petry *et al.* (2008) analisaram o conteúdo estomacal de 25 espécimes de *P. puffinus* e 121 de *P. gravis* coletados nos anos de 1997 e 1998, no litoral do Rio Grande do Sul. Encontradas em 52% de *P. puffinus* e em 96% de *P. gravis*, as espécies de cefalópodes mostraram-se extremamente abundantes, sendo Argonautidae a família mais frequente. Em 52 *P. puffinus* coletados entre 2009 e 2011 no litoral norte e médio leste do RS (18 deles utilizados neste trabalho), Perez (2012) registrou bicos de cefalópodes em 50 indivíduos, compreendendo aproximadamente 98% dos itens alimentares encontrados. Os espécimes que puderam ser identificadas ao nível específico foram *Argonauta nodosus*, *Doryteuthis pleii* e *D. sanpaulensis*, e a família mais abundante foi Oegopsina.

Apesar de os bicos de cefalópodes serem mais resistentes ao processo de digestão do que os otólitos de peixes e de que os valores apresentados nos Índices de Importância Relativa desses organismos podem não demonstrar a real dieta dos indivíduos (FURNESS; LAUGKSCH; DUFFY, 1984; JACKSON; RYAN, 1986), é sabida a importância desse grupo para a dieta das aves marinhas, inclusive para os Procellariiformes (CROXALL; PRINCE, 1996). Sabe-se que o cádmio, assim como outros metais, apresenta altos níveis de acumulação em diversos invertebrados marinhos, inclusive em moluscos cefalópodes (BRYAN, 1971), apesar de dados sobre este grupo serem relativamente escassos. Um dos primeiros estudos sobre metais não essenciais presentes em espécies de cefalópodes mostram altas concentrações de cádmio para indivíduos do Atlântico Norte, como 782, 287, e 121 µg/g na glândula digestiva de *Sthenoteuthis oualaniensis*, *Ommastrephes bartramii* e *Doryteuthis opalescens*, respectivamente (MARTIN; FLEGAL, 1975). Altos níveis também já foram reportados para espécies do Atlântico Sul Ocidental. Dorneles *et al.* (2007) analisaram duas espécies de cefalópodes capturados no litoral brasileiro e encontraram níveis de 19,6 ± 9 µg/g para *Doryteuthis pleii* e 1002,9 ± 566 µg/g para *Illex argentinus*, espécie com altas concentrações também encontradas na costa argentina (GERPE *et al.*, 2000). Importante salientar que *Illex argetinus* é uma das espécies mais utilizadas como isca em pescarias de espinhel de fundo na região sul do Brasil e em países vizinhos, como Uruguai e Argentina (HAIMOVICI *et al*., 2004; NEVES *et al*., 2006b). Esta atividade representa uma importante

fonte de alimentação para a espécie *P. gravis*, que se aproveita dos descartes da atividade (BUGONI *et al*., 2008; NEVES *et al*., 2006b). Honda e Tatsukawa (1983), ao encontrarem altos níveis de cádmio em *Stenella coeruleoalba* e no seu principal item alimentar, *Todarodes pacificus*, propuseram a hipótese de que os cefalópodes poderiam agir como uma importante fonte de exposição de cádmio para seus predadores. Em relação às aves marinhas, Muirhead e Furness (1988) discutiram essa teoria a partir da análise de metais não essenciais em tecidos de diversas aves coletadas nas Ilhas Gough, no Atlântico Sul Ocidental. Levando em conta as diferenças na alimentação, concluíram que os indivíduos de espécies que tinham em sua dieta grandes quantidades de cefalópodes apresentavam concentrações muito mais altas de cádmio do que aqueles de espécies que se alimentavam em níveis tróficos mais baixos, em presas como copépodes ou crustáceos. Essa característica é o que classifica os cefalópodes como um importante vetor na transferência de cádmio para predadores de topo (BUSTAMANTE *et al.*, 1998).

As variações na alimentação também podem estar ligadas às concentrações de mercúrio presentes em aves marinhas (BRAUNE, 1987; MONTEIRO; GRANADEIRO; FURNESS, 1998; STEWART *et al.*, 1997). Apesar de os estudos no litoral do Rio Grande do Sul inferirem uma maior participação dos cefalópodes na dieta de *Puffinus*, pela quantidade de bicos recuperados nos tratos gastrointestinais destes animais, deve-se levar em conta o padrão de permanência destas estruturas se comparadas aos otólitos de peixes (FURNESS; LAUGKSCH; DUFFY, 1984; JACKSON; RYAN, 1986). Este grupo é um dos grandes acumuladores de mercúrio, e aves piscívoras tendem a apresentar níveis maiores desse metal quando comparadas a espécies com hábitos alimentares diferentes (BRAUNE, 1987; DOI; OHNO, HARADA, 1984; MONTEIRO; FURNESS, 1995). Por incorporarem peixes na sua dieta (BROWN *et al.*, 1981; CROXALL; PRINCE, 1996; LEE, 1995; WARHAM, 1990), os indivíduos de *P. puffinus* e *P. gravis* estão expostos às concentrações presentes nas suas presas (MONTEIRO; FURNESS, 1995; SCHEUHAMMER, 1987). Segundo Arcos *et al.* (2002), pequenos peixes epipelágicos, que representam as principais espécies componentes da alimentação de Procellariiformes, apresentam níveis menores de mercúrio em relação aos valores encontrados para animais de espécies demersais. Isso também ocorre com as concentrações de cádmio em cefalópodes, e o contato das aves com esses grupos pode ser alterado devido à sua estratégia de forrageamento (ARCOS *et al.*, 2002). Indivíduos de *P. gravis* tendem a seguir traineiras, que realizam arrasto de fundo, para se alimentar do descarte dessas embarcações, o que os coloca em contato com espécies antes indisponíveis e que apresentam altas concentrações de metais (ARCOS *et al.*, 2002). Outra arte de pesca que

apresenta esse tipo de interação é a de espinhel, que visa à captura de peixes de grande porte, como atuns, espadartes e tubarões (BUGONI; MCGILL; FURNESS, 2010; HAIMOVICI *et al*., 2004; KITCHELL *et al*., 2002). O acesso das aves às vísceras destes grupos é uma importante fonte de alimentação e contaminação, visto os altos níveis de metais encontrados nesses animais (ASHRAF, 2006; BUGONI; MCGILL; FURNESS, 2010; DAMIANO; PAPETTI; MENESATTI, 2011; DIAS *et al*., 2008; LOPEZ; ABARCA; MELÉNDEZ, 2013). Esse comportamento pode ser uma das causas dos altos níveis de mercúrio e cádmio em *P. gravis* encontrados neste trabalho, se comparados com os tecidos de *P. puffinus*, que não se utilizam desse método para se alimentar (NEVES *et al*., 2006b; ONLEY; SCOFIELD, 2007; WARHAM, 1990).

Muitos fatores podem estar ligados às variações das concentrações de metais não essenciais já estudadas em aves marinhas. Além das características químicas da substância, fatores físicos, ambientais e biológicos podem afetar o grau de bioacumulação de um composto (BERNARDI *et al.*, 2008; GUARATINI, *et al.*, 2008). Uma característica importante para as aves marinhas é que existem grandes variações nas concentrações entre indivíduos de espécies e famílias distintas e na capacidade de tolerância aos metais (BURGER; GOCHFELD, 2004). Para as espécies do gênero *Puffinus* estudadas neste trabalho, por exemplo, as longas migrações que são realizadas anualmente podem interferir nas concentrações encontradas e na avaliação das mesmas, bem como os locais de nidificação e forrageio (BURGER; GOCHFELD, 2004). No presente estudo, *P. gravis*, que se reproduz em ilhas no sul do Oceano Atlântico, apresentou altos valores para cádmio e mercúrio, assim como indivíduos de outras espécies que nidificam nos mesmos locais. A Ilha Gough, uma das principais na reprodução da espécie, é um local afastado e distante de áreas industriais, mas apresentou alguns dos maiores níveis já encontrados para aves marinhas (MUIRHEAD; FURNESS, 1988). Isso pode ser mais uma indicação de que os altos valores de metais podem não ser apenas de origem antrópica, e que fatores naturais estejam aumentando a concentração dessas substâncias no oceano.

7 CONCLUSÕES

A impossibilidade da identificação do sexo da grande maioria dos indivíduos de *Puffinus puffinus* e *P. gravis* avaliados neste estudo pode ser um indicativo de que estes espécimes coletados sejam jovens que ainda não desenvolveram totalmente as gônadas, visto que espécies de Procellariiformes apresentam maturação sexual tardia. A massa média dos indivíduos ficou bem abaixo do relatado para áreas de reprodução, por exemplo, onde se supõem que os animais estejam saudáveis e bem nutridos. Isso pode ser uma informação importante se utilizada em processos de avaliação da saúde destes animais, pois a condição corporal pode estar relacionada não só ao gasto energético no processo de migração, mas também com uma possível *causa mortis* dos animais.

O resultado das análises das concentrações de metais seguiu o mesmo padrão já reportado na bibliografia. Altos valores de cádmio foram encontrados em ambas as espécies, e uma das principais causas pode ser a alimentação destes animais. Estudos demonstram que os cefalópodes apresentam um alto Índice de Importância Relativa na dieta de *Puffinus*, e é conhecido o grande potencial de acumulação desses moluscos, bem como sua função de vetor de transferência de cádmio aos animais em níveis tróficos superiores. A maior concentração de cádmio no rim, seguido do fígado e do músculo peitoral, pode estar ligada ao fato de, no tecido renal, ocorrerem proteínas de ligação específica ao metal, que podem realizar o sequestro desta substância, tornado-a menos tóxica ao organismo. As maiores concentrações de mercúrio foram encontradas no fígado, seguido do rim e do tecido muscular, e isso também está ligado à presença de proteínas específicas, além da coacumulação de selênio neste órgão, que auxilia no processo de detoxificação. A não detecção de chumbo na quase totalidade das amostras também segue o que já foi encontrado em outros estudos. Análises de tecidos moles normalmente não servem para indicar a quantidade real de chumbo no organismo, visto que este metal tem acumulação preferencial no tecido ósseo, apesar de altos valores também serem reportados no tecido sanguíneo, pelo fato de ser via circulação que é distribuído no organismo.

Ambas as espécies apresentaram altos valores de cádmio e mercúrio, mas as maiores concentrações foram encontradas em *P. gravis*, muito possivelmente pelo seu comportamento de forrageio. Os indivíduos desta espécie tendem a seguir embarcações para se aproveitar dos descartes da pesca. Isso disponibiliza outras espécies, antes indisponíveis para consumo,

como peixes e cefalópodes demersais ou grandes peixes pelágicos, que apresentam níveis muito maiores de metais não essenciais em seus tecidos.

Apesar de alguns valores serem excessivamente altos, estudos prévios demonstraram concentrações ainda maiores de metais não essenciais, inclusive para animais vivos, que não apresentavam nenhum sinal de intoxicação. Estas observações podem corroborar com a ideia de que os níveis de contaminação para animais marinhos sejam, em grande parte, naturais, e não apenas de origem antrópica, e que as aves marinhas tenham evoluído em relação ao desenvolvimento de mecanismos para combater a toxicidade dos metais não essenciais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APPELQUIST, H.; DRABAEK, I.; ASBIRK, S. Variation in Mercury Content of Guillemot Feathers over 150 Years. **Marine Pollution Bulletin,** Oxford, England, v. 16, n. 6, p. 244-248, Jun. 1985.

APPELTANS, W. *et al.* (Ed.) **World Register of Marine Species**. 2012. Disponível em: <http://www.marinespecies.org> Acesso em: 18 de maio de 2013.

ARCOS, J. M. *et al.* Mercury Levels in Seabirds and their Fish Prey at the Ebro Delta (NW Mediterranean): the Role of Trawler Discards as a Source of Contamination. **Marine Ecology Progress Series**, Amelinghausen, v. 232, p. 281-290, May 2002.

ASHRAF, W. Levels of Selected Heavy Metals in Tuna Fish. **The Arabian Journal for Science and Engineering**, Dhahran, Saudi Arabia, v. 31, n. 1A, p. 89-92, Jan. 2006.

BARBIERI, E. e*t al.* Heavy Metal Concentration in Tissues of *Puffinus gravis* Sampled on the Brazilian Coast. **Revista Brasileira de Ornitologia,** São Paulo, v. 15, n. 1, p. 69-72, mar. 2007.

BEARHOP, S. *et al.* Bioamplification of Mercury in Great Skua (*Stercorarius skua*) Chicks: the Influence of Trophic Status as Determined by Stable Isotope Signatures of Blood and Feathers. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, England, v. 40, n. 2, p. 181-185, Feb. 2000.

BEATLEY, T. Protecting Biodiversity in Coastal Environments: Introduction and Overview. **Coastal Management,** New York, v. 19, n. 1, p. 1-19, 1991.

BENSON, W. W. *et al*. Swan Mortality Due to Certain Heavy Metals in the Mission Lake Area, Idaho. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,** New York, v. 15, n. 2, p. 171-174, Mar. 1976.

BERNARDI, M. M. *et al*. Ecotoxicologia. In: SPINOSA, H. S.; GÓRNIAK, S. L.; PALERMO-NETO, J. (Ed.) **Toxicologia Aplicada à Medicina Veterinária.** São Paulo: Manole, 2008. p. 815-858.

BICKHAM, J. W. *et al.* Effects of Chemical Contaminants on Genetic Diversity in Natural Populations: Implications for Biomonitoring and Ecotoxicology. **Reviews in Mutation Research,** Amsterdam, v. 463, n. 1, p. 33-51, Jun. 2000.

BIRDLIFE International 2009. *Puffinus gravis*. In: IUCN 2011. **Red List of Threatened Species**. Disponível em: <http://www.iucnredlist.org/details/106003932/0> Acesso em: 20 de janeiro de 2011.

BOCHER, P. *et al.* Influence of the Diet on the Bioaccumulation of Heavy Metals in Zooplankton-Eating Petrels at Kerguelen Archipelago, Southern Indian Ocean. **Polar Biology**, Heidelberg, West Germany, v. 26, n. 12, p. 759-767, Dec. 2003.

BOUTON, S. N. *et al.* Effects of Chronic, Low Concentrations of Dietary Methylmercury on the Behavior of Juvenile Great Egrets. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 18, n. 9, p. 1934–1939, Sep. 1999.

BRAUNE, B. M. Comparison of Total Mercury Levels in Relation to Diet and Molt for Nine Species of Marine Birds. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 16, n. 2, p. 217-224, Mar. 1987.

BROOKE, M. de L. Seabird Systematics and Distribution: a Review of Current Knowledge. In: SCHREIBER, E. A.; BURGER, J. (Ed.) **Biology of Marine Birds.** Boca Raton: CRC, 2002. p. 57-85.

BROWN, R. G. B. *et al.* The Foods of Great and Sooty Shearwaters P*uffinus gravis* and *P. griseus* in Eastern Canadian Waters. **Ibis**, London, v. 123, n. 1, p. 19-30, Jan. 1981.

BRYAN, G. W. The Effects of Heavy Metals (Other than Mercury) on Marine and Estuarine Organisms. **Proceedings of the Royal Society of London**: Series B - Biological Sciences**,** London, v. 177, n. 1048, p. 389-410, Apr. 1971.

BRYAN, G. W. *et al.* Bioaccumulation of Marine Pollutants. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**: Series B - Biological Sciences**,** London, v. 286, n. 1015, p. 483-505, Aug. 1979.

BUGONI, L.; FURNESS, R. W. Age Composition and Sexual Size Dimorphism of Albatrosses and Petrels off Brazil. **Marine Ornithology**, Canada, v. 37, n. 3, p. 253-260, 2009.

BUGONI, L.; MCGILL, R. A. R.; FURNESS, R. W. The Importance of Pelagic Longline Fishery Discards for a Seabird Community Determined Through Stable Isotope Analysis. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, Amsterdam, Netherlands, v. 391, n. 1-2, p. 190-200, Aug. 2010.

BUGONI, L. *et al.* Potential Bycatch of Seabirds and Turtles in Hook-and-Line Fisheries of the Itaipava Fleet, Brazil. **Fisheries Research**, New York, v. 90, n. 1-3, p. 217-224, Apr. 2008.

BULL, K. R. *et al.* High Levels of Cadmium in Atlantic Seabirds and Sea-Skaters. **Nature**, London, v. 269, n. 5628, p. 507-509, Oct. 1977.

BURGER, J.; GOCHFELD, M. Early Postnatal Lead Exposure: Behavioral Effects in Common Tern Chicks (*Sterna hirundo*). **Journal of Toxicology and Environmental Health**, Washington, DC, v. 16, n. 6, p. 869-886, 1985.

BURGER, J.; GOCHFELD, M. Risk, Mercury Levels, and Birds: Relating Adverse Laboratory Effects to Field Biomonitoring. **Environmental Research**, Duluth, v. 75, n. 2, p. 160-172, Nov. 1997.

BURGER, J.; GOCHFELD, M. Metal Levels in Feathers of 12 Species of Seabirds from Midway Atoll in the Northern Pacific Ocean. **The Science of the Total Environment,** Amsterdam, Netherlands, v. 257, n. 1, p. 37-52, Jul. 2000a.

BURGER, J.; GOCHFELD, M. Metals in Laysan Albatrosses from Midway Atoll. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 38, n. 2, p. 254–259, Feb. 2000b.

BURGER, J.; GOCHFELD, M. Effects of Chemicals and Pollution on Seabirds. In: SCHREIBER, E. A.; BURGER, J. (Ed.) **Biology of Marine Birds.** Boca Raton: CRC, 2002. p. 485-525.

BURGER, J.; GOCHFELD, M. Marine Birds as Sentinels of Environmental Pollution. **EcoHealth**, New York, v. 1, n. 3, p. 263-274, Sep. 2004.

BUSTAMANTE, P. *et al.* Cephalopods as a Vector for the Transfer of Cadmium to Top Marine Predators in the North-East Atlantic Ocean. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, Netherlands, v. 220, n. 1, p. 71-80, Sep. 1998.

CARVALHO, P. C. *et al.* Metal and Selenium Concentrations in Blood and Feathers of Petrels of the Genus *Procellaria.* **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 32, n. 7, p. 1641-1648, Jul. 2013.

CASTELLO, J. P.; MÜLLER JR, O. O. Sobre as Condições Oceanográficas no Rio Grande do Sul. **Atlântica,** Rio Grande, v. 2, n. 2, p. 25-37, 1977.

CAURANT, F. *et al.* Bioaccumulation of Cadmium, Copper and Zinc in Some Tissues of Three Species of Marine Turtles Stranded Along the French Atlantic Coasts. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, England, v. 38, n. 12, p. 1085-1091, Dec. 1999.

CICIN-SAIN, B.; KNECHT, R. W. **Integrated Coastal and Ocean Management:** Concept and Practices. Washington, D.C.: Island Press, 1998.

CLARK, R. B. **Marine Pollution.** 5th ed. Oxford: University of Oxford, 2001.

CBRO - COMITÊ BRASILEIRO DE REGISTROS ORNITOLÓGICOS. **Listas das aves do Brasil.** 10. ed. 2011. Disponível em: <http://www.cbro.org.br> Acesso em: 19 de agosto de 2011.

CONNORS, P. G. *et al.* Investigation of Heavy Metals in Commom Tern Populations. **The Canadian Field-Naturalist**, Ottawa, Canada, v. 89, n. 2, p. 157-162, Jun. 1975.

CORNELIS, R.; NORDBERG, M. General Chemistry, Sampling, Analytical Methods, and Speciation. In: NORDBERG, G. F. *et al*. (Ed.) **Handbook on the Toxicology of Metals**. 3th ed. Waltham: Academic Press, 2007. p. 11-38.

CROXALL, J. P.; PRINCE, P. A. Cephalopods as Prey. I. Seabirds. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**: Series B - Biological Sciences**,** London, v. 351, n. 1343, p. 1023-1043, Aug. 1996.

CUSTER, T. W.; FRANSON, J. C., PATTEE, O. H. Tissue Lead Distribution and Hematologic Effects in American Kestrels (*Falco sparverius*) Fed Biologically Incorporated Lead. **Journal of Wildlife Diseases**, Ames, v. 20, n. 1, p. 39-43, Jan. 1984.

CUTHBERT, R. J. Breeding Biology, Chick Growth and Provisioning of Great Shearwaters (*Puffinus gravis*) at Gough Island, South Atlantic Ocean. **Emu**, Melbourne, Australia, v. 105, n. 4, p. 305-310, Dec. 2005.

CUVIN-ARALAR, M. L. A.; FURNESS, R. W. Mercury and Selenium Interaction: a Review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Duluth, v. 21, n. 3, p. 348-364, Jun. 1991.

DAMIANO, S.; PAPETTI, P.; MENESATTI, P. Accumulation of Heavy Metals to Assess the Health Status of Swordfish in a Comparative Analysis of Mediterranean and Atlantic Areas. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, England, v. 62, n. 8, p. 1920-1925, Aug. 2011.

DAUWE, T. *et al.* The Reproductive Success and Quality of Blue Tits (*Parus caeruleus*) in a Heavy Metal Pollution Gradient. **Environmental Pollution,** Barking, England, v. 136, n. 2, p. 243-251, Jul. 2005.

DELBEKE, K.; JOIRIS, C.; DECADT, G. Mercury Contamination of the Belgian Avifauna 1970-1981. **Environmental Pollution:** Series B - Chemical and Physical, Barking, England, v. 7, n. 3, p. 205-221, 1984.

DEMICHELE, S. J. Review: Nutrition of Lead. **Comparative Biochemistry and Physiology:** A – Physiology, Niles, v. 78, n. 3, p. 401-408, 1984.

DERRAIK, J. G. B. The Pollution of the Marine Environment by Plastic Debris: a Review. **Marine Pollution Bulletin,** Oxford, England, v. 44, n. 8, p. 842-852, Aug. 2002.

DIAS, A. C. L. *et al*. Mercúrio Total em Músculo de Cação *Prionace glauca* (Linnaeus, 1758) e de Espadarte *Xiphias gladius* Linnaeus, 1758, na Costa Sul-Sudeste do Brasil e suas Implicações para a Saúde Pública. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 24, n. 9, p. 2063-2070, set. 2008.

DOI, R.; OHNO, H.; HARADA, M. Mercury in Feathers of Wild Birds from the Mercury Polluted Area Along the Shore of the Shiranui Sea, Japan. **The Science of the Total Environment,** Amsterdam, Netherlands, v. 40, n. 1, p. 155-167, Dec. 1984.

DORNELES, P. R. *et al.* Cephalopods and Cetaceans as Indicators of Offshore Bioavailability of Cadmium off Central South Brazil Bight. **Environmental Pollution**, Barking, England, v. 148, n. 1, p. 352-359, Jul. 2007.

EISLER, R. **Cadmium Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates:** a Synoptic Review. Laurel, MD: U.S. Fish and Wildlife Service, 1985. (Biological Report, 85, 1.2).

EISLER, R. **Mercury Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates**: a Synoptic Review. Laurel, MD: U.S. Fish and Wildlife Service, 1987. (Biological Report, 85, 1.10).

EISLER, R. **Lead Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates**: a Synoptic Review. Laurel, MD: U.S. Fish and Wildlife Service, 1988. (Biological Report, 85, 1.14).

ELLIOTT, J. E. *et al*. Heavy Metal and Metallothionein Concentrations in Atlantic Canadian Seabirds. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 22, n. 1, p. 63-73, Jan. 1992.

EMILSSON, I. The Shelf and Coastal Water off Southern Brazil. **Boletim do Instituto Oceanográfico,** São Paulo, v. 11, n. 2, p. 101-112, 1961.

EPA. **Ambient Water Quality Criteria for Lead**. Washington, 1980. (EPA, 440/5-80-057)

EPA. **Method 3052 - Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices**. Washington, 1996. Disponível em: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/3_series.htm> Acesso em: 10 de maio de 2012.

ERIZE, F.; MATA, J. R. R.; RUMBOLL, M. **Birds of South America:** Non-Passerines: Rheas to Woodpeckers. Princeton: Princeton University, 2006.

FERREIRA, A. P. Estimation of Heavy Metals in Little Blue Heron (*Egretta caerulea)* Collected from Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Brazilian Journal Of Oceanography**, São Paulo, v. 58, n. 4, p. 269-274, out./dez. 2010.

FIMREITE, N. *et al.* Mercury in Fish and Fish-Eating Birds Near Sites of Industrial Contamination in Canada. **The Canadian Field-Naturalist,** Ottawa, Canada, v. 85, n. 1, p. 211-220, Jun. 1971.

FINLEY, M. T.; STICKEL, W. H.; CHRISTENSEN, R. E. Mercury Residues in Tissues of Dead and Surviving Birds Fed Methylmercury. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 21, n. 1, p. 105-110, Jan./Apr. 1979.

FURNESS, R.; HUTTON, M. Pollutant Levels in the Great Skua *Stercorarius skua.* **Environmental Pollution**, Barking, England, v. 19, n. 4, p. 261-268, Aug. 1979.

FURNESS, B. L.; LAUGKSCH, R. C.; DUFFY, D. C. Cephalopods Beaks and Studies of Seabird Diets. **The Auk**, Lawrence, United States, v. 101, n. 3, p. 619-620, Jul. 1984.

FURNESS, R. W.; CAMPHUYSEN, C. J. Seabirds as Monitors of the Marine Environment. **ICES Journal of Marine Science**, Oxford, England, v. 54, n. 4, p. 726-737, Aug. 1997.

FURNESS, R. W.; MONAGHAN, P. **Seabird Ecology**. London: Chapman and Hall, 1987.

GARCIA, C. A. E. Ambientes Costeiros e Marinhos e sua Biota: Oceanografia Física. In: SEELIGER, U.; ODEBRECHT, C.; CASTELLO, J. P. (Ed.) **Os Ecossistemas Costeiro e Marinho do Extremo Sul do Brasil.** Rio Grande: Ecoscientia, 1998. p. 104-106.

GARDNER, W. S. *et al.* The Distribution of Methyl Mercury in a Contaminated Salt Marsh Ecosystem. **Environmental Pollution**, Barking, England, v. 15, n. 4, p. 243-251, Apr. 1978.

GERACI, J. R.; LOUNSBURY, V. J. **Marine Mammals Ashore:** a Field Guide for Strandings. 2th ed. Baltimore, MD: National Aquarium in Baltimore, 2005.

GERPE, M. S. *et al.* Cadmium, Zinc and Copper accumulation in the squid *Illex argentinus* from the Southwest Atlantic Ocean. **Marine Biology**, Berlin, v. 136, n. 6, p. 1039-1044, Jul. 2000.

GERPE, M. S. *et al.* Accumulation of Heavy Metals in the Franciscana (*Pontoporia blainvillei*) from Buenos Aires Province, Argentina. **Latin American Journal of Aquatic Mammals**: Special Issue on the Biology and Conservation of Franciscana, Rio de Janeiro, v. 1, n. 1, p. 95-106, 2002.

GOCHFELD, M. Mercury Levels in Some Seabirds of the Humboldt Current, Peru. **Environmental Pollution**: Series A – Ecological and Biological, Barking, England, v. 22, n. 3, p. 197-205, Jul. 1980.

GODLEY, B. J.; THOMPSON, D. R. FURNESS, R. W. Do Heavy Metals Concentrations Pose a Threat to Marine Turtles from Mediterranean Sea? **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, England, v. 38, n. 6, p. 497-502, Jun. 1999.

GOMES, A. L. *et al.* A First Evaluation on the Use of *Ardea alba* Feathers as Bioindicators of Mercury Burden in Amazonian Ecosystems. **Acta Amazonica**, Manaus, v. 39, n. 4, p. 969-972, out./dez. 2009.

GONZÁLES-SOLÍS, J.; SANPERA, C.; RUIZ, X. Metals and Selenium as Bioindicators of Geographic and Trophic Segregation in Giant Petrels *Macronectes* spp. **Marine Ecology Progress Series**, Amelinghausen, v. 244, p. 257-264, Nov. 2002.

GRAY, J. S. Marine Biodiversity: Patterns, Threats and Conservation Needs. **Biodiversity and Conservation**, London, v. 6, n. 1, p. 153-175, Jan. 1997.

GREENER, Y.; KOCHEN, J. A. Methyl Mercury Toxicity in the Chick Embryo. **Teratology**, New York, v. 28, n. 1, p. 23-28, Aug. 1983.

GUARATINI, T. *et al.* Ecotoxicologia. In: OGA, S.; CAMARGO, M. M. A.; BATISTUZZO, J. A. O. (Ed.) **Fundamentos de Toxicologia.** 3. ed. São Paulo: Atheneu, 2008. p. 125-142.

GUERRERO, R. A.; PIOLA, A. R. Masas de Agua en la Plataforma Continental. In: BOSCHI, E. E. (Ed.) **Antecedentes Historicos de las Exploraciones en el Mar y las Caracteristicas Ambientales.** Mar del Plata: INIDEP, 1997. p. 107-118. (El Mar Argentino y sus Recursos Pesqueros, 1)

GUILFORD, T. *et al.* Migration and Stopover in a Small Pelagic Seabird, the Manx Shearwater *Puffinus puffinus*: Insights from Machine Learning. **Proceedings of the Royal Society of London**: Series B - Biological Sciences**,** London, v. 276, n. 1660, p. 1215-1223, Apr. 2009.

HAIMOVICI, M. *et al*. Prospecção Pesqueira de Espinhéis Demersais com Espinhel-de-Fundo na Região Sudeste-Sul do Brasil. In: HAIMOVICI, M.; ÁVILA-DA-SILVA, A. O.; ROSSI-WONGTSCHOWSKI, C. L. D. B. **Prospecção Pesqueira de Espécies Demersais com Espinhel-de-Fundo na Zona Econômica Exclusiva da Região Sudeste-Sul do Brasil.** São Paulo: Instituo Oceanográfico – USP, 2004. p. 11-78. (Série documentos Revizee: Score Sul)

HALPERN, B. S. *et al.* A Global Map of Human Impact on Marine Ecosystems. **Science,** New York, v. 319, n. 5865, p. 948-952, Feb. 2008.

HAMAN, K. H. *et al.* Great Shearwater (*Puffinus gravis*) Mortality Events Along the Eastern Coast of the United States. **Journal of Wildlife Disease**, Ames, v. 49, n. 2, p. 235-245, 2013.

HANSEN, C. T. *et al*. Zinc, Cadmium, Mercury and Selenium in Minke Whales, Belugas and Narwhals from West Greenland. **Polar Biology**, Heidelberg, West Germany, v.10, n. 7, p. 529-539, Aug. 1990.

HARRIS, M. P. Breeding Biology of the Manx Shearwater *Puffinus puffinus*. **Ibis**, London, v. 108, n. 1, p. 17-33, Jan. 1966.

HASENACK, H; FERRARO, L. Considerações Sobre o Clima da Região de Tramandaí, RS. **Pesquisas,** Porto Alegre, v. 22, n. 22, p. 53-70, jan./dez. 1989.

HAYS, H.; RISEBROUGH, R. W. Pollutant Concentrations in Abnormal Young Terns From Long Island Sound. **The Auk**, Lawrence, United States, v. 89, n. 1, p. 19-35, Jan. 1972.

HEINZ, G. H. Effects of Low Dietary Levels of Methyl Mercury on Mallard Reproduction. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,** New York, v. 11, n. 4, 386-392, Apr. 1974.

HEINZ, G. H. Methylmercury: Second-Generation Reproductive and Behavioral Effects on Mallard Ducks. **The Journal of Wildlife Management**, Bethesda, v. 40, n. 4, p. 710-715, Oct. 1976.

HEINZ, G. H. Methylmercury: Reproductive and Behavioral Effects on Three Generations of Mallard Ducks. **The Journal of Wildlife Management**, Bethesda, v. 43, n. 2, p. 394-401, Apr. 1979.

HOFFMAN, D. J.; MOORE, J. M. Teratogenic Effects of External Egg Applications of Methyl Mercury in the Mallard, *Anas platyrhynchos.* **Teratology**, New York, v. 20, n. 3, p. 453-462, Dec. 1979.

HONDA, K.; TATSUKAWA, R. Distribution of Cadmium and Zinc in Tissues and Organs, and their Age-Related Changes in Striped Dolphins, *Stenella coeruleoalba*. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**. New York, v. 12, n. 5, p. 543-550, Sep. 1983.

HONDA, K.; YAMAMOTO, Y.; TATSUKAWA, R. Distribution of Heavy Metals in Antarctic Marine Ecosystem. **Proceedings of the NIPR Symposium on Polar Biology**, Tokyo, v.1, p. 184-197, 1987.

HONDA, K. *et al*. Metal Concentrations in Pelagic Seabirds from the North Pacific Ocean. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**. New York, v. 19, n. 5, p. 704-711, Sep. 1990.

HUEZA, I. S.; SANT'ANA, M. G.; PALERMO-NETO, J. Toxicologia do Chumbo, Mercúrio, Arsênio e Outros Metais. In: SPINOSA, H. S.; GÓRNIAK, S. L.; PALERMO-NETO, J. (Ed.) **Toxicologia Aplicada à Medicina Veterinária.** São Paulo: Manole, 2008. p. 641-662.

HUTTON, M. Accumulation of Heavy Metals and Selenium in Three Seabird Species from the United Kingdom. **Environmental Pollution:** Series A - Ecological and Biological, Barking, England, v. 26, n. 2, p. 129-145, Out. 1981.

HUTTON, M. Sources of Cadmium in the Environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Duluth, v. 7, n. 1, p. 9-24, Feb. 1983.

IUCN. **Red List of Threatened Species**. 2012. Disponível em: <www.iucnredlist.org> Acesso em: 23 de abril de 2013.

JACKSON, S.; RYAN, P. G. Differential Digestion Rates of Prey by White-Chinned Petrels (*Procellaria aequinoctialis*). **The Auk**, Lawrence, United States, v. 103, n. 3, p. 617-619, Jul. 1986.

KÄGI, J. H. R.; VALLEE, B. L. Metallothionein: a Cadmium and Zinc-Containing Protein from Equine Renal Cortex. **The Journal of Biological Chemistry**, Bethesda, v. 235, n. 12, p. 3460-3465, Dec. 1960.

KEENISH, M. J. **Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution.** Boca Raton: CRC, 1997.

KIM, E. Y. *et al*. Metal Accumulation in Tissues of Seabirds from Chaun, Northeast Siberia, Russia. **Environmental Pollution**, Barking, England, v. 92, n. 3, p. 247-252, 1996a.

KIM, E. Y. *et al*. Mercury Levels and its Chemical Form in Tissues and Organs of Seabirds. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 30, n. 2, p. 259-266, Feb. 1996b.

KIM, E. Y. *et al.* Distribution of 14 Elements in Tissues and Organs of Oceanic Seabirds. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 35, n. 4, p. 638-645, Nov. 1998.

KITCHELL, J. F. *et al*. The Role of Sharks and Longline Fisheries in a Pelagic Ecosystem of the Central Pacific. **Ecosystems**, New York, v. 5, n. 2, p. 202-216, Mar. 2002.

KOJADINOVIC, J. *et al*. Trace Elements in Three Marine Birds Breeding on Reunion Island (Western Indian Ocean): Part 1 - Factors Influencing Their Bioaccumulation. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 52, n. 3, p. 418–430, Apr. 2007.

LEACH JR., R. M.; WANG, K. W.; BAKER, D. E. Cadmium and the Food Chain: the Effect of Dietary Cadmium on Tissue Composition in Chicks and Laying Hens. **Journal of Nutrition**, Bethesda, v. 109, n. 3 p. 437-443, Mar. 1979.

LEE, D. P. *et al.* Distribution and Residue Level of Mercury, Cadmium and Lead in Korean Birds. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 43, n. 4, p. 550-555, Oct. 1989.

LEE, D. S. The Pelagic Ecology of Manx Shearwaters *Puffinus Puffinus* off the Southeastern United States of America. **Marine Ornithology**, Canada, v. 23, n. 2, p. 107-119, 1995.

LELAND, H. V.; KUWABARA, J. S. Trace Metals. In: RAND, G. M.; PETROCELLI, S.R. **Fundamentals of Aquatic Toxicology**: Methods and Applications. Washington: Hemisphere Publishing Corporation, 1985. p. 374-415.

LIU, J.; GOYER, R. A.; WAALKES, M. P. Toxic Effects of Metals. In: KLAASSEN, C. D. (Ed.) **Casarett and Doull's Toxicology:** the Basic Science of Poisons. 7th ed. New York: Mcgraw-Hill Medical, 2008. p. 931-979.

LOCK, J. W. *et al*. Metal Concentrations in Seabirds of the New Zealand Region. **Environmental Pollution**, Barking, England, v. 75, n. 3, p. 289-300, 1992.

LONGCORE, J. R. *et al.* **Significance of Lead Residues in Mallard Tissues.** Laurel, MD: U.S. Fish and Wildlife Service, 1974. (Special Scientific Report- Wildlife, 182)

LONGHURST, A. *et al.* An Estimate of Global Primary Production in the Ocean from Satellite Radiometer Data. **Journal of Plankton Research**, Oxford, England, **v**. 17, n. 6, p. 1245-1271, Jun. 1995.

LOPEZ, S. A.; ABARCA, N. L.; MELÉNDEZ, R. Heavy Metal Concentrations of Two Highly Migratory Sharks (*Prionace glauca* and *Isurus oxyrinchus*) in the Southeastern Pacific Waters: Comments on Public Health and Conservation. **Tropical Conservation Science**, v. 6, n. 1, p. 126-137, Mar. 2013. Disponível em: <www.tropicalconservationscience.org> Acesso em: 25 de junho de 2013.

MAEDGEN, J. L. *et al*. Bioaccumulation of Lead and Cadmium in the Royal Tern and Sandwich Tern. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 11, n. 1, p. 99-102, 1982.

MARQUES JÚNIOR, A. N.; MORAES, R. B. C. de; MAURAT, M. C. Poluição Marinha. In: PEREIRA, R. C.; SOARES-GOMES, A. (Org.) **Biologia Marinha.** 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2009. p. 505-528.

MARTIN, J. H.; FLEGAL, A. R. High Copper Concentrations in Squid Livers in Association with Elevated Levels of Silver, Cadmium, and Zinc. **Marine Biology**, Berlin, v. 30, n. 1, p. 51-55, Apr. 1975.

MONTEIRO, L. R.; FURNESS, R. W. Seabirds as Monitors of Mercury in the Marine Environment. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 80, n. 1, p. 851-870, Feb. 1995.

MONTEIRO, L. R.; GRANADEIRO, J. P.; FURNESS, R. W. Relationship Between Mercury Levels and Diet in Azores Seabirds. **Marine Ecology Progress Series**, Amelinghausen, v. 166, p. 259-265, May 1998.

MUIRHEAD, S. J.; FURNESS, R. W. Heavy Metal Concentrations in the Tissues of Seabirds from Gough Island, South Atlantic Ocean. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, England, v. 19, n. 6, p. 278-283, Jun. 1988.

NEVES, T. *et al*. Distribuição e Abundância de Aves Marinhas na Região Sudeste-Sul do Brasil. In: NEVES, T.; BUGONI, L.; ROSSI-WONGTSCHOWSKI, C. L. D. B. **Aves Oceânicas e suas Interações com a Pesca na Região Sudeste-Sul do Brasil**. São Paulo: Instituo Oceanográfico – USP, 2006a. p. 11-36. (Série documentos Revizee: Score Sul)

NEVES, T. *et al*. **Plano de Ação Nacional para a Conservação de Albatrozes e Petréis**. Brasília: Ibama, 2006b. (Série Espécies Ameaçadas Número 2)

NEWTON, I; DALE, L. Relationship Between Migration and Latitude Among West European Birds. **Journal of Animal Ecology**, Oxford, England, v. 65, n. 2, p. 137-146, Mar. 1996.

NICHOLSON, J. K.; OSBORN, D. Kidney Lesions in Pelagic Seabirds with High Tissue Levels of Cadmium and Mercury. **Journal of Zoology**, London, v. 200, n. 1, p. 99-118, May 1983.

NIENCHESKI, L. F.; MILANI, M. R. Metais Traço: Água. In: WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. M.; BAPTISTA-NETO, J. A. (Org.) **Poluição Marinha**. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. p. 179-196.

NORDBERG, M. Metallothioneins: Historical Review and State of Knowledge. **Talanta**, London, v. 46, n. 2, p. 243-254, Jun. 1998.

NORHEIM, G. Levels and Interactions of Heavy Metals in Sea Birds from Svalbard and the Antarctic. **Environmental Pollution**, Barking, England, v. 47, n. 2, p. 83-94, 1987.

NORHEIM, G.; SOMME, L.; HOLT, G. Mercury and Persistent Chlorinated Hydrocarbons in Antarctic Birds from Bouvetoya and Dronning Maud Land. **Environmental Pollution:** Series A - Ecological and Biological, Barking, England, v. 28, n. 3, p. 233-240, Jul. 1982.

NRIAGU, J. O; PACYNA, J. M. Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soils by Trace Metals. **Nature**, London, v. 333, n. 6169, p.134-139, May 1988.

ODUM, E. P; CONNELL, C. E.; STODDARD, H. L. Flight Energy and Estimated Flight Ranges of Some Migratory Birds. **The Auk**, Lawrence, United States, v. 78, n. 4, p. 515-527, Oct. 1961.

OLMOS, A. **Aves en el Uruguay.** Montevideo: Tradinco, 2009.

ONLEY, D.; SCOFIELD, P. **Albatrosses, Petrels and Shearwaters of the World**. Princeton: Princeton University, 2007.

OSBORN, D. A Naturally Occurring Cadmium and Zinc Binding Protein from the Liver and Kidney of *Fulmarus glacialis*, a Pelagic North Atlantic Seabird. **Biochemical Pharmacology**, New York, v. 27, n. 5, p. 822-824, Mar. 1978.

OSBORN, D.; HARRIS, M. P.; NICHOLSON, J. K. Comparative Tissue Distribution of Mercury, Cadmium and Zinc in Three Species of Pelagic Seabirds. **Comparative Biochemistry and Physiology:** C – Comparative Pharmacology, Niles, v. 64, n. 1, p. 61-67, 1979.

OSBORN, D.; HARRIS, M. P.; YOUNG, J. Relationships Between Tissue Contaminant Concentrations in a Small Sample of Seabirds. **Comparative Biochemistry and Physiology:** C – Comparative Pharmacology, Niles, v. 87, n. 2, p. 415-420, 1987.

PAES, E. T.; MONTEIRO-NETO, C. Nécton Marinho. In: PEREIRA, R. C.; SOARES-GOMES, A. (Ed.) **Biologia Marinha.** Rio de Janeiro: Interciência, 2009. p. 241-278.

PARSLOW, J. L. F.; JEFFERIES, D. J.; FRENCH, M. C. Ingested Pollutants in Puffins and Their Eggs. **Bird Study**, Oxford, England, v. 19, n. 1, p. 18-33, Jan./Mar. 1972.

PEAKALL, D. B.; WALKER, C. H. The Role of Biomarkers in Environmental Assessment (3) - Vertebrates. **Ecotoxicology**, London, v. 3, n. 3, p. 173-179, Sep. 1994.

PELLETIER, E. Mercury-Selenium Interactions in Aquatic Organisms: a Review. **Marine Environmental Research**, Barking, England, v. 18, n. 2, p. 111-132, 1986.

PEREZ, M. S**. Ecologia Alimentar de *Puffinus Puffinus* (Brünnich, 1764) (Procellariiformes), no Litoral Norte e Médio Leste do Rio Grande do Sul, Brasil.** 32 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso – Monografia (Bacharelado em Ciências Biológicas – Ênfase em Biologia Marinha e Costeira) – Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Imbé, 2012.

PERRINS, C. M.; HARRIS, M. P.; BRITTON, C. K. Survival of Manx Shearwaters *Puffinus puffinus*. **Ibis**, London, v. 115, n. 4, p. 535-548, Oct. 1973.

PETRY, M. V. *et al.* Shearwater Diet During Migration Along the Coast of Rio Grande do Sul, Brazil. **Marine Biology**, Berlin, v. 154, n. 4, p. 613-621, Jun. 2008.

PIOLA, A. R.; MATANO, R. P. Brazil and Falklands (Malvinas) currents. In: THORPE, S. A.; TUREKIAN, K. K. (Ed.) **Encyclopedia of Oceans Sciences.** Waltham: Academic Press, 2001, p. 340-349.

RENZONI, A. *et al.* Comparison Between Concentrations of Mercury and Other Contaminants in Eggs and Tissues of Cory's Shearwater *Calonectris diomedea* Collected on Atlantic and Mediterranean Islands. **Environmental Pollution**: Series A – Ecological and Biological, Barking, England, v. 40, n. 1, p. 17-35, 1986.

RICE, D. C. Chronic Low-Lead Exposure from Birth Produces Deficits in Discrimination Reversal in Monkeys. **Toxicology and Applied Pharmacology**, Duluth, v. 77, n. 2, p. 201-210, Feb. 1985.

RICHDALE, L. E. Biology of the Sooty Shearwater *Puffinus griseus.* **Proceedings of the Zoological Society of London**, London, v. 141, n. 1, p. 1-117, Jul. 1963.

ROWAN, M. K. The Greater Shearwater *Puffinus gravis* at its Breeding Grounds. **Ibis**, London, v. 94, n. 1, p. 97-121, Jan. 1952.

SATOH, M. *et al.* Perspectives on Cadmium Toxicity Research. **The Tohoku Journal of Experimental Medicine**. Tsukuba, v. 196, 2002.

SCHEUHAMMER, A. M. The Chronic Toxicity of Aluminium, Cadmium, Mercury and Lead in Birds: a Review. **Environmental Pollution,** Barking, England, v. 46, n. 4, p. 263-295, 1987.

SCHREIBER, E. A.; BURGER, J. Seabirds in the Marine Environment. In: SCHREIBER, E. A.; BURGER, J. (Ed.) **Biology of Marine Birds.** Boca Raton: CRC, 2002. p. 1-15.

SICK, H. **Ornitologia Brasileira.** Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1997.

SILEO, L.; FEFER, S. I. Lead chip Poisoning of Laysan Albatross at Midway Atoll. **Journal of Wildlife Diseases**, Ames, v. 23, n. 3, p. 432-437, Jul. 1987.

SKINNER, B. J.; TUREKIAN, K. K. **O Homem e o Oceano.** São Paulo: Edgard Blücher, 1988.

SPACIE, A.; HAMELINK, J. L. Bioaccumulation**.** In: RAND, G. M.; PETROCELLI, S. R. **Fundamentals of Aquatic Toxicology**: Methods and Applications. Washington: Hemisphere Publishing, 1985. p. 495-525.

SPAHN, S. A.; SHERRY, T. W. Cadmium and Lead Exposure Associated with Reduced Growth Rates, Poorer Fledging Success of Little Blue Heron Chicks (*Egretta caerulea*) in South Louisiana Wetlands. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 37, n. 3, p. 377–384, Oct. 1999.

SPRAGUE, J. B. Factors that Modify Toxicity. In: RAND, G. M.; PETROCELLI, S.R. **Fundamentals of Aquatic Toxicology:** methods and applications. Washington: Hemisphere Publishing Corporation, 1985. p. 124-163.

STEWART, F. M. *et al.* Influence of Species, Age and Diet on Mercury Concentrations in Shetland Seabirds. **Marine Ecology Progress Series**, Amelinghausen, v. 151, p. 237-244, May 1997.

STORELLI, M. M.; MARCOTRIGIANO, G. O. Heavy Metal Residues in Tissues of Marine Turtles. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, England, v. 46, n. 4, p. 397-400, Apr. 2003.

SZEFER, P. *et al*. Concentration of Selected Metals in Penguins and Other Representative Fauna of the Antarctica. **The Science of the Total Environment,** Amsterdam, Netherlands, v. 138, n. 1-3, p. 281-288, Sep. 1993.

THOMPSON, D. R.; FURNESS, R. W. The Chemical Form of Mercury Stored in South Atlantic Seabirds. **Environmental Pollution**, Barking, England, v. 60, n. 3-4, p. 305-317, 1989.

TOMAZELLI, L. J.; VILLWOCK, J. A. O Cenozóico Costeiro no Rio Grande do Sul. In: HOLZ, M.; DE ROS, L. F. (Ed.) **Geologia do Rio Grande do Sul.** Porto Alegre: UFRGS/CIGO, 2000. p. 375-406.

VEGA, C. M. *et al.* Levels of Cadmium, Mercury, and Lead in Magellanic Penguins (*Spheniscus magellanicus*) Stranded on the Brazilian Coast. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 58, n. 2, p. 460-486, Feb. 2009.

VOOREN, C. M. Ambientes Costeiros e Marinhos e sua Biota: Aves Marinhas e Costeiras. In: SEELIGER, U.; ODEBRECHT, C.; CASTELLO, J. P. (Ed.) **Os Ecossistemas Costeiro e Marinho do Extremo Sul do Brasil.** Rio Grande: Ecoscientia, 1998. p. 170-176.

VOOREN, C. M.; FERNANDES, A. C. **Guia de Albatrozes e Petréis do Sul do Brasil.** Porto Alegre: Sagra, 1989.

WAGEMANN, R., STEWART, R. E. A. Concentrations of Heavy Metals and Selenium in Tissues and Some Foods of Walrus (*Odobenus rosmarus rosmarus*) from the Eastern Canadian Arctic and Sub-Arctic, and Associations Between Metals, Age, and Gender. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, Ottawa, v. 51, n. 2, p. 426-434, Feb. 1994.

WARHAM, J. The Shearwater Genus *Puffinus.* In: _____. **The Petrels:** Their Ecology and Breeding Systems. San Diego: Academic Press, 1990. p. 157-170.

WORK, T. M. **Manual de necropsia de aves marinas para biologos en refugios o areas remotas**. Hawaii: U.S. Geological Survey National Wildlife Health Center, 2000.

ANEXO 1

CLASSIFICAÇÃO DAS CARCAÇAS DE AVES

Adaptado de Geraci e Lounsbury (2005)

CÓDIGO 1: *animais vivos*;

CÓDIGO 2*: *carcaça fresca, em boas condições*. Características: aparência normal, possível *rigor mortis*, com poucos danos externos, sem odor, olhos intactos, músculos firmes, vermelhos e bem definidos, vísceras intactas, bem definidas e com coloração normal.

CÓDIGO 3*: *carcaças em condições razoáveis*. Características: carcaça ainda intacta ou com pequenos danos, com as penas soltando facilmente da pele, mau cheiro presente, olhos afundados ou faltando, músculos moles e escurecidos, vísceras ainda intactas, apesar de amolecidas e com variação na coloração.

CÓDIGO 4: *carcaças em decomposição avançada*. Características: carcaças com danos graves, podendo apresentar ossos se desprendendo facilmente, mau cheiro forte, vísceras desintegradas, moles e de difícil identificação.

CÓDIGO 5: *carcaça mumificada ou restos de esqueleto e penas.*

***** Os indivíduos utilizados no presente estudo fazem parte das categorias 2 e 3, indicadas para estudos de toxicologia com utilização de órgãos internos.

ANEXO 2

FORMULÁRIO PARA NECROPSIA DE *Puffinus*

P

Espécie: *Puffinus* _____ **Nome popular:** Bobo _____

Data da coleta: _____/_____/_____ **Coletor:** _____

Local da coleta: _____ **Coord. geográficas:** _____

Armazenagem: ( ) Não ( ) Refrigerador ( ) Congelador

Sexo: ( ) Fêmea ( ) Macho ( ) Indet. **Massa (g):** _____

Órgãos coletados: ( ) Fígado ( ) Rim ( ) Músculo

Obs. (condições do animal no momento da coleta):

Medida do indivíduo (cm):

CT _____