DANIELA ALVES MAIA DA SILVA

Poluentes Orgânicos Persistentes em sangue de aves marinhas no Arquipélago de São Pedro e São Paulo e na Ilha da Trindade.

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, no Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Rosalinda Carmela Montone

São Paulo

2019

DANIELA ALVES MAIA DA SILVA

Poluentes Orgânicos Persistentes em sangue de aves marinhas no Arquipélago de São Pedro e São Paulo e na Ilha da Trindade.

VERSÃO CORRIGIDA

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, no Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Rosalinda Carmela Montone

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo na publicação
Serviço de Biblioteca e Documentação
Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo

Silva, Daniela Alves Maia da

Poluentes Orgânicos Persistentes em sangue de aves marinhas no Arquipélago de São Pedro e São Paulo e na Ilha da Trindade / Daniela Alves Maia da Silva.

Versão corrigida. São Paulo: 2019.

122 f.

Orientadora: Rosalinda Carmela Montone

Dissertação (Mestrado em Ciências, no Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química).

I. Título II. Montone, Rosalinda Carmela (Orient.) 1. Poluente orgânico persistente. 2. Pesticidas organoclorados 3. Bifenilos Policlorados 4. PBDEs 5. Cromatografia gasosa 6. Espectrometria de massas 7. Sangue 8. Aves marinhas 9. Ilhas oceânicas 10. Arquipélago de São Pedro e São Paulo 11. Ilha da Trindade

DA SILVA, D. A. M. Poluentes Orgânicos Persistentes em sangue de aves marinhas no Arquipélago de São Pedro e São Paulo e na Ilha da Trindade. 2019. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de concentração: Oceanografia Química) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Versão Corrigida

Profa. Dra. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Profa. Dra. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

DA SILVA, D. A. M. **Poluentes Orgânicos Persistentes em sangue de aves marinhas no Arquipélago de São Pedro e São Paulo e na Ilha da Trindade**. 2019. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de concentração: Oceanografia Química) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dra. JOÃO PAULO MACHADO TORRES
Instituição: INSTITUTO DE BIOFÍSICA - UFRJ
Julgamento: APROVADO

Profa. Dra. Maria Virginia Petry
Instituição: universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS
Julgamento: Aprovado

Dra. ROSALINDA CARMELA MONTONE
Instituição: INSTITUTO OCEANOGRÁFICO - USP
Julgamento: APROVADA

A minha família, a quem dedico cada passo da minha trajetória, com amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Rosalinda Carmela Montone, por contribuir com meu crescimento científico e intelectual ao longo destes anos de convivência e orientação. Pelas oportunidades, pelo carinho, pelos conselhos, por sempre me incentivar na carreira acadêmica e me fazer acreditar que eu tenho perfil para pesquisa.

À Satie Taniguchi, pela inigualável paciência, por todos os ensinamentos e palavras de apoio, pela sensibilidade, por ser técnica, amiga, segunda mãe. Por me ajudar a levantar diante de tantas quedas, por trazer a motivação quando tudo parecia não dar certo, por ser justa e torcer sempre pelo nosso sucesso.

À minha querida amiga e mentora Fernanda Colabuono, pela enorme contribuição na minha formação, por me fazer ter certeza que o mundo das aves marinhas é fascinante, por em encorajar na pesquisa, por estar sempre disponível, mesmo estando do outro lado do mundo, me oferecendo apoio, conhecimentos e oportunidades. Minha eterna gratidão!

Ao meu colega Patrick, por ter sido a base que precisei quando iniciei este trabalho, por ter tido a ideia e por ter me acompanhado e me orientado na otimização deste método. Foram inúmeros testes, 3 longos anos para chegarmos, nos tão esperados resultados!

Às minhas amigas e colegas de trabalho Lu e Tati, por terem me apoiado e auxiliado com a parte analítica, mas principalmente por serem presença constante na minha vida. Amigas, confidentes, estiveram comigo em todos os momentos, de alegria e tristeza ao longo desse último ano e sem o apoio de vocês, eu teria desistido em um dos tantos obstáculos que enfrentei!

Aos professores Marcia Caruso Bicego e Rafael André Lourenço, pelo apoio, disponibilidade e prontidão para me auxiliarem em todos os momentos que precisei. Por todas as oportunidades que me ajudaram a crescer profissionalmente e intelectualmente. Pela agradável convivência ao longo destes 4 anos. Ao Lourival, Silvio e aos meus colegas de LabQOM, pela companhia, pelo aprendizado, pelo apoio, por sofrerem e vibrarem comigo durante o desenvolvimento deste trabalho. Sem a união deste grupo, os caminhos seriam muito mais tortuosos.

À Universidade de São Paulo e ao Instituto Oceanográfico pela oportunidade de realização do curso de mestrado e disponibilidade de laboratórios.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa.

À Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar (SECIRM) e à Marinha do Brasil pelo apoio logístico durante os trabalhos de campo, através dos programas PROARQUIPÉLAGO e PROTRINDADE.

Aos meus colegas gaúchos Julia, Victoria e Douglas, pela parceria durante os trabalhos de campo para coleta das amostras, pela generosa amizade, pelos aprendizados e por representarem tão bem a ciência brasileira.

Aos meus pais e minha irmã, pelo apoio financeiro e psicológico durante o período do curso de mestrado. Por compreenderem minha ausência constante do convívio familiar, minhas crises de impaciência e minhas mudanças de humor. Por serem meus pilares, meus abraços, meus pontos de acolhimento e de segurança, vocês são a razão para cada uma das minhas escolhas.

Aos meus amigos queridos que torceram por este momento, que sempre me perdoaram pelos meus atrasos e contratempos, nunca me deixaram desanimar, este trabalho traz um pouco da força de cada um de vocês!

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

“A obrigação de suportar, nos dá o direito de saber” (CARSON, 2010, p.16.).

RESUMO

DA SILVA, D. A. M. Poluentes Orgânicos Persistentes em sangue de aves marinhas no Arquipélago de São Pedro e São Paulo e na Ilha da Trindade. 2019. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de concentração: Oceanografia Química) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

As aves marinhas são sensíveis às alterações em todos os níveis tróficos, decorrentes de variações na disponibilidade de presas e contaminação por alguns compostos, capazes de se acumular nos tecidos dos organismos e magnificar-se através da cadeia trófica. As ilhas oceânicas brasileiras abrigam importantes colônias reprodutivas de aves marinhas e, apesar de serem consideradas locais remotos, estão sujeitas à contaminação decorrente de atividades humanas. Este trabalho avaliou a presença de poluentes orgânicos persistentes (POPs) em sangue, uma matriz não-destrutiva, de seis espécies de aves marinhas no Arquipélago de São Pedro e São Paulo e na Ilha da Trindade, que possibilita o monitoramento destes indivíduos ao longo dos anos. Os resultados indicaram que os principais POPs detectados no sangue (em ng g⁻¹ de massa úmida) foram PCBs (0,05 a 55,09), DDTs (0,01 a 17,36) e Mirex (0,01 a 5,53). A migração influenciou nos altos níveis de POPs encontrados em *Pterodroma arminjoniana* e a massa (g) média dos indivíduos apresentou uma forte correlação negativa com as concentrações dos compostos predominantes no sangue. O sexo das aves não contribuiu significativamente nas concentrações de POPs em espécies monotípicas, exceto para a espécie *Sula leucogaster* que apresenta dimorfismo sexual acentuado. O comportamento alimentar, avaliado através da análise de isótopos estáveis de carbono e de nitrogênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$), bem como as condições biológicas de cada animal contribuíram para explicar as variações nos perfis de contaminação entre as diferentes espécies. No geral, observou-se que as concentrações de POPs nos dois locais apresentaram valores baixos e similares sugerindo a via atmosférica como principal mecanismo de entrada desses contaminantes para estas regiões. Os resultados inéditos de POPs em sangue das aves marinhas nas duas mais recentes unidades de conservação marinhas criadas no Brasil, podem contribuir como referência para o monitoramento desses compostos em longo-prazo nessas regiões.

Palavras-chave: poluente orgânico persistente (POP). Pesticidas organoclorados. Bifenilos Policlorados (PCB), PBDEs, Cromatografia gasosa (GC). Espectrometria de massas (EM). Sangue. Aves marinhas. Ilhas oceânicas. Arquipélago de São Pedro e São Paulo (ASPPSP). Ilha da Trindade (IT)

ABSTRACT

SILVA, D. A. M. da. Persistent Organic Pollutants in blood of seabirds in the São Pedro and São Paulo Archipelago and Trindade Island. 2019. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de concentração: Oceanografia Química) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

Seabirds are sensitive to changes at all trophic levels, due to variations in prey availability and contamination by some compounds, which can be accumulated in the tissues of organisms and to be magnified through the trophic chain. The Brazilian oceanic islands harbor important seabird breeding colonies and, although they are considered remote sites, they are subject to contamination from human activities. This work evaluated the presence of Persistent Organic Pollutants (POPs) in blood, a non-destructive matrix, of six species of seabirds in the São Pedro and São Paulo Archipelago (SPSPA) and Trindade Island (TI), that allows the monitoring of these individuals over the years. The results indicated that the major POPs detected in blood (ng g^{-1} in wet weight) were PCBs (0.05 to 55.09), DDTs (0.01 to 17.36) and Mirex (0.01 to 5.53). Migration influenced the high levels of POPs found in *Pterodroma arminjoniana* and the mean mass (g) of the individuals drove a strong negative correlation with the concentrations of the predominant compounds in the blood. The gender of the individuals did not contribute significantly to the concentrations of POPs in monotypic species, except for the species *Sula leucogaster* that presents marked sexual dimorphism. The feeding behavior was evaluated through the analysis of stable isotopes of carbon and nitrogen ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) as well as the biological conditions of each animal contributed to explain the variations in the contamination profiles between the different species. In general, we observed that POPs concentrations at both sites presented low and similar values suggesting the atmospheric transport as the main input mechanism of these compounds for these regions. The unpublished results of POPs, in blood of seabirds from the two most recent marine conservation units created in Brazil, can contribute as reference values for their long-term monitoring in those regions.

Keywords: Persistent organic pollutant (POP). Pesticides. Polychlorinated biphenyl (PCB). Gas chromatography (GC). Mass spectrometry (MS). Whole blood. Seabirds. Oceanic Islands. São Pedro and São Paulo Archipelago (SPSPA). Trindade Island (TI).

Lista de ilustrações

Figura 1 - Estrutura geral da molécula de PCB onde x e y podem variar entre 1 e 5 átomos de cloro. Fonte: ATSDR, 2000.....	23
Figura 2 - Localização do Arquipélago de São Pedro e São Paulo e da Ilha da Trindade, no Oceano Atlântico, sem escala. Fonte: Daniela Alves Maia da Silva, 2015.....	34
Figura 3 – Vista aérea do Arquipélago de São Pedro e São Paulo (00°56’N, 29°22’O) localizada no Hemisfério Norte, na região do oceano Atlântico Equatorial. Fonte: Viana <i>et al.</i> 2009.....	35
Figura 4 - Vista área da Ilha da Trindade (20°30’S-29°20’O) localizada no oceano Atlântico Sul. Fonte: Marinha do Brasil, 2017.....	36
Figura 5 - Casal de <i>Sula leucogaster</i> no Arquipélago de São Pedro e São Paulo. Fonte: Daniela Alves Maia da Silva.....	38
Figura 6 – Aves no Arquipélago de São Pedro e São Paulo. Viuvinha-preta <i>Anous minutus</i> (a), viuvinha-escura <i>Anous stolidus</i> (b). Fonte: Daniela Alves Maia da Silva.	39
Figura 7 – Aves na Ilha da Trindade. Trinta-réis-das-rocas <i>Onychoprion fuscatus</i> (a), atobá-mascarado <i>Sula dactylatra</i> (b). Fonte: Daniela Alves Maia da Silva.....	40
Figura 8 – Aves da Ilha da Trindade. Petrel-da-Trindade <i>Pterodroma arminjoniana</i> Fonte: Daniela Alves Maia da Silva.	41
Figura 9 - Indivíduo de <i>Sula leucogaster</i> com plumagem juvenil (esquerda) e plumagem adulta (direita), no Arquipélago de São Pedro e São Paulo. Fonte: Daniela Alves Maia da Silva, 2017.	42
Figura 10 - Rampa de temperaturas utilizada para separação de pesticidas, PCBs e PBDEs, em GC/MS/MS.....	51
Figura 11 – Diagrama de fluxo do método de Keller <i>et al.</i> (2009) otimizado, utilizado no presente estudo. Ver o texto para maiores detalhes.....	51

Figura 12 - Valores medianos das razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) obtidas através da análise de sangue de aves marinhas no Arquipélago de São Pedro e São Paulo. As barras indicam os desvios-padrão obtidos.	67
Figura 13 - Distribuição (%) dos congêneres de PCBs encontrados no sangue das aves do Arquipélago de São Pedro e São Paulo, de acordo com o grau de cloração.	69
Figura 14 - Perfis qualitativos dos congêneres de PCBs e concentração (ng g^{-1} massa úmida) no sangue de aves marinhas, no Arquipélago de São Pedro e São Paulo.....	70
Figura 15 - Concentrações totais de pesticidas (ng g^{-1}) em sangue de aves marinhas, no Arquipélago de São Pedro e São Paulo.	71
Figura 16 - Distribuição percentual dos DDTs e metabólitos no sangue de aves do Arquipélago de São Pedro e São Paulo.	71
Figura 17 - Distribuição percentual dos PBDEs de acordo com o grau de bromação nas aves marinhas do Arquipélago de São Pedro e São Paulo.....	73
Figura 18 - Distribuição dos principais POPs encontrados nos pools de sangue de <i>Sula leucogaster</i> no Arquipélago de São Pedro e São Paulo, de acordo com o sexo, sendo machos adultos (SL_MA), machos juvenis (SL_MJ) e fêmeas adultas (SL_FA).....	74
Figura 19 – Valores medianos das razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) obtidas através da análise de sangue de aves marinhas na Ilha da Trindade. As barras indicam os desvios-padrão obtidos.....	76
Figura 20 - Localização das colônias de aves marinhas onde foram realizadas as coletas de sangue, na Ilha da Trindade. Estrelas indicam colônias e flechas indicam possíveis direções de áreas de forrageio (Obs. pessoal). <i>Anous stolidus</i> (vermelho); <i>Onychoprion fuscatus</i> (preto); <i>Pterodroma arminjoniana</i> (azul) e <i>Sula dactylatra</i> (amarelo). Adaptada de Google Earth (2018).....	77

Figura 21 – Concentrações medianas de POPs no sangue das aves da Ilha da Trindade. Devido a diferença nas escalas, os valores de <i>Pterodroma arminjoniana</i> foram apresentados isolados das demais espécies.	79
Figura 22 - Distribuição percentual dos PCBs no sangue das aves na Ilha da Trindade, de acordo com o grau de cloração.	82
Figura 23 - Perfis qualitativos dos congêneres de PCBs e concentração (ng g ⁻¹ massa úmida) no sangue de aves marinhas, na Ilha da Trindade.	83
Figura 24 - Distribuição percentual entre os DDTs e metabólitos presentes no sangue de aves marinhas na Ilha da Trindade.	85
Figura 25 - Concentrações medianas (ng g ⁻¹ massa úmida) de ciclohexanos (HCHs) e hexaclorobenzeno (HCB) em sangue de aves marinhas na Ilha da Trindade.	86
Figura 26 - Níveis relativos de PBDEs (%) em função do grau de bromação em aves marinhas na Ilha da Trindade.	87
Figura 27 – Distribuição dos POPs nos 11 pools de sangue de <i>Pterodroma arminjoniana</i> , na Ilha da Trindade. (a) As letras indicam o sexo dos indivíduos que formaram os pools, sendo casais (C) ou machos (M).	88
Figura 28 – Relação entre a massa média (g) dos indivíduos de <i>Pterodroma arminjoniana</i> que constituíram os pools e as concentrações (ng g ⁻¹) dos principais POPs detectados no sangue.	89
Figura 29 – Distribuição dos POPs nos pools de sangue de <i>Sula dactylatra</i> , na Ilha da Trindade. As letras indicam o sexo dos indivíduos que formaram os pools, sendo casais (C), fêmeas (F) ou machos (M). Os números indicam o peso médio (g) dos indivíduos.	90
Figura 30 – Distribuição dos POPs nos pools de sangue de <i>Anous stolidus</i> , na Ilha da Trindade. As letras indicam o sexo dos indivíduos que formaram os pools, sendo casais (C), fêmeas (F) ou machos (M). Os números indicam o peso médio (g) dos indivíduos.	90

Figura 31 – Concentrações (ng g^{-1}) de POPs em um pool de dois indivíduos de <i>Pterodroma arminjoniana</i> , amostrados em 2013 e 2014.....	91
Figura 32 - Perfil de distribuição de DDTs e metabólitos em pools de sangue de indivíduos machos de <i>Pterodroma arminjoniana</i> , recapturados em 2 anos consecutivos na Ilha da Trindade.....	91
Figura 33 - Concentrações medianas (ng g^{-1}) de poluentes orgânicos persistentes (POPs) encontradas no sangue de aves marinhas do Arquipélago de São Pedro e São Paulo (ASPSP) e da Ilha da Trindade (IT).....	92
Figura 34 – Concentrações medianas de POPs (ng g^{-1}) em sangue de aves marinhas do gênero Anous, no Arquipélago de São Pedro e São Paulo (A) e na Ilha da Trindade (T).	93
Figura 35 – Concentrações medianas de POPs (ng g^{-1}) em sangue de aves marinhas do gênero Sula, na Ilha da Trindade (<i>Sula dactylatra</i>) e no Arquipélago de São Pedro e São Paulo (<i>S. leucogaster</i>).	93

Lista de tabelas

Tabela 1 – Principais substâncias caracterizadas como POPs, segundo a Convenção de Estocolmo (MMA, 2018)	22
Tabela 2 - Composição e número de isômeros dos homólogos de PCBs. Adaptado de ERICKSON (1986).....	24
Tabela 3 - Número e distribuição de amostras de sangue coletadas no Arquipélago de São Pedro e São Paulo selecionadas para análise de poluentes orgânicos persistentes (continua).	43
Tabela 4 - Número e distribuição de amostras de sangue coletadas na Ilha da Trindade selecionadas para análise de poluentes orgânicos persistentes (continua).	45
Tabela 5 - Transições e energias de colisão (EC) utilizadas para identificação dos pesticidas organoclorados no GC/MS/MS (continua).....	52
Tabela 6 - Transições e energias de colisão (EC) utilizadas para identificação de PCBs no GC/MS/MS. (continua).	53
Tabela 7 - Transições e energias de colisão (EC) utilizadas para identificação de PBDEs no GC/MS/MS.....	56
Tabela 8 - Percentual de recuperação do <i>surrogate</i> (%) nos brancos, amostras e material de referência certificado que constituem o controle de qualidade do método.	57
Tabela 9 - Percentual de recuperação (%) de pesticidas no branco e matriz fortificados, do controle de qualidade do método.....	58
Tabela 10 - Percentual de recuperação (%) PCBs no branco e matriz fortificados, do controle de qualidade do método (continua).	58
Tabela 11 - Percentual de recuperação (%) de PBDEs no branco e matriz fortificados, do controle de qualidade do método.....	59

Tabela 12 – Valores obtidos para o material de referência certificado (SRM 1958) em acordo com as faixas de valores certificados $\pm$ desvio padrão, com limite de erro de 35%. (continua)	60
Tabela 13 - Valores médios de isótopos estáveis de carbono e de nitrogênio em amostras de sangue de três espécies de aves marinhas coletadas no Arquipélago de São Pedro e São Paulo.	66
Tabela 14 – Concentrações medianas (ng g^{-1}) de poluentes orgânicos persistentes (POPs) detectadas em <i>pools</i> de sangue de aves marinhas do Arquipélago de São Pedro e São Paulo.	68
Tabela 15 - Valores (medianas) obtidos para as razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) no sangue de aves marinhas da Ilha da Trindade, com respectivos desvios-padrões e faixa de valores.	75
Tabela 16 - Concentrações medianas (ng g^{-1}) de poluentes orgânicos persistentes (POPs) detectadas em <i>pools</i> de sangue de aves marinhas da Ilha da Trindade.	78
Tabela 17 – Matriz de correlação de Pearson entre as concentrações dos principais POPs detectados em <i>Pterodroma arminjoniana</i> e a massa (g) média dos indivíduos que constituíram os pools.	89

Lista de abreviaturas e siglas

ASPSP	Arquipélago de São Pedro e São Paulo
ATSDR	Agência para o Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças
DDD	Diclorodifenildicloroetano
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
GC/MS/MS	Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas triplo quadrupolo
HCB	Hexaclorobenzeno
HCH	Hexaclorociclohexano
IOUSP	Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo
IT	Ilha da Trindade
IUCN	União Internacional para a Conservação da Natureza e dos Recursos Naturais
LDM	Limite de Detecção do Método
LQM	Limite de Quantificação do Método
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia
PBDEs	Éteres difenilos polibromados
PCB	Bifenilas policloradas
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
SIM	Monitoramento de íons selecionados

SRM	Material de Referência Padrão
TCMX	Tetraclorometaxileno
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
WHO/OMS	Organização Mundial de Saúde
WWF	Fundo Mundial para a Natureza

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1. Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)	20
1.2. Bifenilos policlorados (PCBs).....	23
1.3. Éteres difenílicos polibromados (PBDEs)	26
1.4. Pesticidas organoclorados	27
1.5. Aves Marinhas.....	29
2. OBJETIVOS	32
3. MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1. Áreas de Estudo - Ilhas oceânicas brasileiras	33
3.1.1. Arquipélago de São Pedro e São Paulo – ASPSP	34
3.1.2. Ilha da Trindade – IT	36
3.1.3. Avifauna do Arquipélago de São Pedro e São Paulo e da Ilha da Trindade.	37
3.2. Coleta de Material biológico.....	41
3.2.1. Coleta de amostras no ASPSP	43
3.2.2. Coleta de amostras na IT	45
3.3. Análise laboratorial.....	48
3.3.1. Limpeza e preparo de materiais e reagentes utilizados - Cuidados analíticos	48
3.3.2. Preparo de soluções-padrão.....	48
3.3.3. Preparo da curva analítica.....	49
3.3.4. Método para análise de POPs em sangue	49
3.3.5. Processamento de amostras e extração de compostos da matriz	49
3.3.6. Purificação dos extratos e análise de compostos	50
3.3.7. Identificação dos POPs.....	52
3.3.8. Limite de detecção e limite de quantificação do método	56
3.3.9. Controle de qualidade	56
3.3.10. Processamento das amostras.....	62
3.4. Análise de Isótopos Estáveis	62
3.5. Análise dos dados	65
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1. Arquipélago de São Pedro e São Paulo.....	66
4.2. Ilha da Trindade.....	75
5. CONCLUSÃO.....	95
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	96
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
8. ANEXOS.....	111

1. INTRODUÇÃO

Segundo CLARK (2001), a definição de poluição marinha pelo Grupo de Peritos sobre Aspectos Científicos da Proteção do Ambiente Marinho (GESAMP) é

A introdução pelo homem, direta ou indiretamente, de substâncias ou energia dentro do ambiente marinho, incluindo estuários, que resultam ou tornam suscetíveis de resultar em efeitos deletérios, prejudiciais aos recursos vivos, à vida marinha e à saúde humana, comprometendo a qualidade do uso da água do mar.

Deste modo, o Fundo Mundial para a Natureza indica que cerca de 80% da poluição marinha é decorrente de atividades antropogênicas e alerta que a conservação dos oceanos é vital para a sobrevivência no planeta, já que o ambiente marinho apresenta um importante papel na produção de oxigênio, absorção e redistribuição de calor global, produção de recursos alimentares e matéria-prima (WWF, 2017).

Dentre os contaminantes que causam maior impacto no ambiente marinho, encontram-se os poluentes orgânicos persistentes (POPs), substâncias químicas toxicologicamente preocupantes para a saúde humana e para o ambiente, sendo altamente persistentes, capazes de biomagnificar e bioacumular em tecidos de organismos vivos e podendo ser transportadas por longas distâncias (UNEP, 2009). Essa última característica permite a entrada dessas substâncias em ambientes muito distantes de onde foram utilizadas, tal que, uma vez nos oceanos, estes poluentes podem ser encontrados em todos os componentes - água, biota e sedimentos (KENNISH, 1996).

Há muitos anos as aves têm sido utilizadas como indicadoras da qualidade do ambiente marinho, por serem potenciais monitoras dos poluentes que se acumulam nos diferentes níveis tróficos, já que ocupam o topo da cadeia alimentar (FURNESS; CAMPHUYSEN, 1997). Muitos estudos têm sido realizados para determinação de POPs em aves marinhas (FÄNGSTRÖM *et al.*, 2005; COLABUONO *et al.*, 2012; CUNHA *et al.*, 2012; GUZZO *et al.*, 2014; COLABUONO *et al.*, 2016; SEBASTIANO *et al.*, 2017) sendo que os tecidos mais utilizados como matrizes de análise são fígado, músculo e gordura (BORGHA *et al.*, 2001).

Estudos realizados em ilhas oceânicas brasileiras têm reportado a presença de POPs nos tecidos de aves marinhas, como um reflexo direto de alterações no ambiente (CUNHA *et al.*,

2012; DIAS *et al.*, 2013). Nesses casos a obtenção de tecidos para análise torna-se dependente da disponibilidade de carcaças frescas de animais que, em geral, são difíceis de serem encontradas em ilhas oceânicas, sendo rapidamente consumidas por animais oportunistas como os caranguejos (FREIRE *et al.*, 2009). Além disso, a análise em tecidos obtidos de carcaças inviabiliza a possibilidade de monitoramento desses indivíduos, atividade de grande importância em projetos conservacionistas.

Apesar da natureza lipofílica dos POPs, esses compostos podem ser redistribuídos para outros tecidos, através do sangue, durante a mobilização de lipídios, em períodos de escassez de alimento ou alterações metabólicas como o jejum, decorrentes de acasalamento e migração (HENRIKSEN *et al.*, 1996; BUSTNES *et al.*, 2001; BUSTNES *et al.*, 2010). Ainda que a literatura referente ao uso do sangue como matriz para análise de POPs em aves venha crescendo significativamente, estudos realizados no oceano Atlântico e na América do Sul seguem em menor velocidade, mas já reportaram que as concentrações de contaminantes no sangue estão fortemente correlacionadas com as concentrações em tecidos ricos em lipídios em aves (HENRIKSEN *et al.*, 1998; BUSTNES *et al.*, 2015; SEBASTIANO *et al.*, 2016). Dentre os trabalhos mais recentes, realizados no oceano Atlântico, SEBASTIANO *et al.* (2017) analisaram o plasma de 6 espécies de aves marinhas nas ilhas *Grand Connétable*, Guiana Francesa, onde foram detectados, principalmente, PCBs e *pp'*-DDEs nas populações de aves marinhas reprodutivas.

1.1. Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)

Com o desenvolvimento das indústrias químicas e o aumento da demanda por novos materiais pelas civilizações modernas, a produção de químicos sintéticos cresceu em larga escala (TANABE *et al.*, 1994). Esses autores também relatam que, apesar da profunda melhora que o desenvolvimento trouxe ao mundo moderno, alguns produtos químicos causaram efeitos colaterais importantes, cujos principais prejuízos inclinaram-se sobre a deterioração do ambiente e sobre a saúde humana.

Introduzidos no mundo após a Segunda Guerra Mundial, visando o controle de doenças, pragas agrícolas e uso industrial (USEPA, 2002), esses compostos sintéticos podem ser encontrados em fase gasosa em temperatura ambiente (JONES; VOOGT, 1999).

Hidrocarbonetos contendo bromo, cloro, iodo e flúor são chamados de poluentes conservativos, não sendo facilmente degradados por ação de microrganismos ou oxidação química e, em geral, não ocorrem naturalmente no ambiente (CLARK, 2001). O autor destaca, dentre os hidrocarbonetos clorados, os bifenilos policlorados (PCBs) e diversos pesticidas organoclorados (DDTs, clordanas, hexaclorobenzeno, mirex, entre outros) que foram amplamente utilizados na indústria e na agricultura desde 1940, até serem banidos ou regulamentados a partir da década de 70.

Os pesticidas organoclorados e os PCBs, são lipofílicos e hidrofóbicos, apresentando potencial de acumulação nos tecidos dos organismos e magnificação ao longo da cadeia trófica, podendo causar danos à saúde dos predadores dos mais altos níveis devido a toxicidade e persistência no ambiente (JONES; VOOGT, 1999; ISLAM; TANAKA, 2004). Além da persistência, que faz com que os POPs estejam presentes em todos os compartimentos do ambiente atualmente, alguns países em desenvolvimento seguem utilizando compostos organoclorados, contribuindo com introduções recentes de parte dessas substâncias (ALHARBI et al., 2018).

A preocupação com a saúde do homem e do ambiente frente a presença dos POPs, fez com que, em 1995, o Conselho do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) solicitasse a realização de um processo internacional para avaliação inicial de 12 POPs vistos como prioritários (MMA, 2018). Assim, em 2001, foi adotada a Convenção de Estocolmo reunindo esforços mundiais para controlar a produção destes compostos orgânicos, entrando em vigor em 2004, após a ratificação de 50 países (STOCKHOLM CONVENTION, 2001). Por determinação dessa convenção, os países-parte deveriam adotar medidas de controle relacionadas à produção, importação, exportação, uso e destino final das substâncias caracterizadas como POPs.

No Brasil, o texto da Convenção de Estocolmo sobre POPs foi promulgado em 2005, através do Decreto nº 5.472 (BRASIL, 2005). Como parte do tratado, os governos se responsabilizam por promover melhorias tecnológicas que previnam o desenvolvimento de novos POPs, bem como a eliminação total dos produtos existentes.

Em 2009, foram adicionados mais nove POPs no anexo da Convenção de Estocolmo e, atualmente, existem mais de 30 substâncias definidas como POPs, de produção e uso proibidos ou controlados, cuja principal finalidade é agrícola ou industrial (STOCKHOLM

CONVENTION, 2001; MMA, 2018) (Tabela 1). Em 2015, o Brasil apresentou um Plano Nacional para implementação das metas definidas pela Convenção de Estocolmo e cumprimento dos objetivos propostos internacionalmente (MMA, 2018).

Tabela 1 – Lista das principais substâncias caracterizadas como POPs, segundo a Convenção de Estocolmo (MMA, 2018) (continua)

Anexo A – POPs para serem eliminados; Anexo B – POPs com usos restritos (mas com a perspectiva de serem eliminados); Anexo C – POPs produzidos não intencionalmente.		
Substância	Principal uso	Anexo
Ácido Perfluorooctano Sulfônico (PFOS), seus sais e Fluoreto de Perfluorooctano Sulfonila (PFOSF)	Industrial	B
Aldrin	agrotóxico	A
Alfa-Hexaclorociclohexano (alfa-HCH)	agrotóxico, industrial e produção não intencional	A
Beta-hexaclorociclohexano (beta-HCH)	agrotóxico, industrial e produção não intencional	A
Bifenilas Policloradas (PCB)	industrial	C
Clordana	agrotóxico	A
Clordecona	agrotóxico	A
DDT	agrotóxico	B
Dibenzo- <i>p</i> -Dioxinas Policloradas Dibenzofuranos (PCDD/PCDF)	Produção não-intencional	C
Dieldrin	agrotóxico	A
Endossulfam	agrotóxico	A
Endrin	agrotóxico	A
Éter Hexabromodifenílico (HexaBDE) e Éter Heptabromodifenílico (HeptaBDE), componentes do Éter Octabromodifenílico comercial (C OctaBDE)	industrial	A

(Conclusão)

Substância	Principal uso	Anexo
Éter Tetrabromodifenílico (TetraBDE) e Éter Pentabromodifenílico (PentaBDE), componentes do Éter Pentabromodifenílico comercial (C PentaBDE)	industrial	A
Heptacloro	agrotóxico	A
Hexabromobifenil (HBB)	industrial	A
Hexabromociclododecano (HBCD)	industrial	A
Hexaclorobenzeno (HCB)	agrotóxico, industrial e produção não intencional	A e C
Lindano	agrotóxico	A
Mirex (dodecacloro)	agrotóxico	A
Pentaclorobenzeno (PeCB)	agrotóxico, industrial e produção não intencional	C
Toxafeno	agrotóxico	A

Dentre os compostos citados, foram selecionados para análise neste estudo os PCBs, PBDEs e alguns pesticidas organoclorados, que serão descritos a seguir.

1.2. Bifenilos policlorados (PCBs)

Os PCBs são caracterizados por uma estrutura bifenil, ou seja, dois anéis benzênicos unidos por uma ligação no átomo de carbono, que pode conter de 1 a 10 átomos de cloro (Fig. 1) (ATSDR, 2000).

Figura 1 - Estrutura geral da molécula de PCB onde x e y podem variar entre 1 e 5 átomos de cloro. Fonte: ATSDR, 2000.

Devido às várias combinações possíveis no número de substituições de hidrogênios por cloros e suas diferentes posições na molécula bifenil, 209 congêneres de PCBs podem ser formados, de modo que os congêneres que apresentam o mesmo número de átomos de cloros, em diferentes posições, são chamados de isômeros (Tabela 2) (ERICKSON, 1986).

Tabela 2 - Composição e número de isômeros dos homólogos de PCBs. Adaptado de ERICKSON (1986).

Fórmula molecular dos PCBs	Número de isômeros
C₁₂H₁₀	1
C₁₂H₉Cl	3
C₁₂H₈Cl₂	12
C₁₂H₇Cl₃	24
C₁₂H₆Cl₄	42
C₁₂H₅Cl₅	46
C₁₂H₄Cl₆	42
C₁₂H₃Cl₇	24
C₁₂H₂Cl₈	12
C₁₂HCl₉	3
C₁₂Cl₁₀	1

A denominação conhecida dos congêneres de PCBs segue os números da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), considerando a posição dos átomos de cloro em relação à estrutura bifenil (WHO, 2003). Altamente resistentes a agentes oxidantes e com estabilidade química elevada, os PCBs foram utilizados em diversos setores industriais (PENTEADO; VAZ, 2001). Os primeiros PCBs foram produzidos nos Estados Unidos pela Monsanto Corporation, em 1929, sob o nome comercial de Aroclor (ATSDR, 1997) e, no Brasil, o produto comercial mais utilizado dentre os PCBs produzidos comercialmente levou o nome de Ascarel (BRASIL, 1981).

Com pico de produção em 1970, chegando a 39 milhões de quilogramas nos Estados Unidos, os PCBs foram exportados para diversos países, dentre eles o Brasil e, muito embora

as restrições emitidas pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) para produção e uso dos PCBs tenham iniciado em 1977, o Brasil apenas proibiu a fabricação, comercialização e uso destes produtos em 1981 (BRASIL, 1981; ATSDR, 2000). Assim, os equipamentos que já haviam sido instalados tiveram permissão para continuar em funcionamento até a substituição integral ou por meio da troca dos fluidos dielétricos por outros sem PCBs (SALGADO, 2002).

Sob o ponto de vista ambiental, as misturas comerciais de PCBs foram utilizadas de três formas: Sistemas totalmente fechados (transformadores e capacitores); Sistemas nominalmente fechados (sistemas hidráulicos e de transferência de calor) e Usos dissipativos, sendo esses últimos, os que mais contribuíram pelas emissões no ambiente e na área ocupacional (WHO, 2003). Segundo a organização, como exemplos de usos dissipativos, aplicam-se os plastificantes em PVC, borrachas artificiais cloradas e neoprene, e em menores quantidades, são utilizados em tintas para pinturas, revestimentos, adesivos e impressões, pesticidas, óleos de imersão em microscopia, catalisadores em indústria química e óleos lubrificantes.

A principal forma de entrada dos PCBs no ambiente ocorreu no passado como consequência, principalmente, do despejo de efluentes industriais em mananciais e da deposição de resíduos em depósitos sem precaução, porém, além dessas fontes, destaca-se também a contaminação acidental por vazamentos de fluidos em transformadores, capacitores e incineração de produtos contendo PCBs em sua composição (DANSE et al., 1997; PENTEADO; VAZ, 2001).

Uma vez proibida a fabricação, comercialização e uso dessas misturas, a presença de PCBs no ambiente ocorre devido à redistribuição das substâncias de um compartimento a outro, já que as condições específicas do meio influenciam o transporte e o destino desses compostos (USEPA, 2002).

A dispersão global dos PCBs segue tendo como principal mecanismo o transporte atmosférico e o grau de cloração influencia o destino dos PCBs, tal que os monoclorados permanecem na atmosfera; os PCBs com até 4 átomos de cloro e ortoclorados migram em direção aos polos, seguindo os ciclos de volatilização e deposição; congêneres com 4 a 8 cloros permanecem em latitudes medianas e, por fim, os congêneres com 8 e 9 cloros se mantêm próximos às fontes de contaminação (WANIA; MACKAY, 1996).

Quando presentes no solo e na água, os PCBs podem sofrer volatilização, especialmente os menos clorados, sendo essa a principal maneira de chegarem à atmosfera (JEREMIASON et

al., 1994). Uma vez na atmosfera, os PCBs podem ser removidos por processos de deposição e retornarem às águas superficiais, enquanto a contaminação no solo pode ocorrer após vazamentos e derrames acidentais, deposições por emissões veiculares e aplicações no solo de esgotos contaminados, de modo que os congêneres de baixa cloração podem atingir as águas subterrâneas por processos de lixiviação, enquanto os congêneres mais pesados concentram-se na água através da redissolução, a partir de sedimentos contaminados (ATSDR, 2000).

Sendo praticamente insolúveis em água, os PCBs apresentam alta solubilidade em materiais orgânicos (ERICKSON, 1986). Dessa forma, podem deixar a coluna d'água para concentrarem-se na biota, onde são absorvidos facilmente por tecidos lipídicos, acumulando-se em maiores concentrações nos organismos que ocupam níveis tróficos elevados, processo conhecido como biomagnificação (WALKER et al., 1990).

1.3. Éteres difenílicos polibromados (PBDEs)

Os PBDEs são compostos orgânicos halogenados que foram utilizados como retardantes de chama em atividades comerciais e produtos domésticos, dentre os quais, papéis, plásticos, madeira, tecidos e eletrônicos (DE WIT, 2002). Devido ao modo como são ligados às suas matrizes, esses compostos podem ser liberados no ambiente ao longo do tempo, acumulando-se na atmosfera ou em partículas, entrando naturalmente nos ecossistemas (DARNERUD et al., 2001). Produzidos e utilizados globalmente desde a década de 70, os PBDEs tornaram-se contaminantes no ambiente, onde vêm sendo detectados desde 1990 em todos os compartimentos bióticos e abióticos (SHAW; KANNAN, 2009; DE WIT, 2002, LAW et al., 2006; TANABE et al., 2008). Segundo De Wit (2002), os PBDEs podem ser encontrados mesmo em áreas remotas, distantes do seu local de produção e utilização e, assim como os demais poluentes orgânicos persistentes, esses compostos têm um grande potencial de biomagnificação através da cadeia trófica.

Similares aos PCBs, os PBDEs apresentam congêneres com diferentes graus de bromação e diferentes posições do halogênio nas moléculas (LOGANATHAN; KANNAN, 1994). Comercialmente foram produzidos em três formulações, sendo o pentabromodifenil éter (penta-BDE), octabromodifenil éter (octa-BDE) e decabromodifenil éter (deca-BDE) (COSTA et al., 2008).

Penta- e octa-BDE foram banidos em 2004 na União Europeia e nos Estados Unidos seguiram em uso até 2006, enquanto os deca-BDE foram proibidos por alguns estados norte-

americanos em 2013 (SIDDIQI et al, 2003; USEPA, 2017). Apesar dessa proibição ser relativamente recente, em muitos países ao redor do mundo o uso do BDE 209 continua sendo permitido (ENGLISH et al. 2016).

As mais altas concentrações de PBDEs são encontradas na biota e nas populações do Hemisfério Norte, onde historicamente foram as regiões de maior produção e consumo (UENO et al., 2010; LINARES et al., 2015). A América do Norte chegou a utilizar quase 98% da demanda mundial de penta-BDE, que foi incluído através da Convenção de Estocolmo na lista dos POPs (HALE et al., 2003). No Brasil esses compostos nunca foram produzidos, porém, a importação de produtos contendo PBDEs e a ausência de legislação nacional sobre uso desses compostos foram suficientes para que até hoje sejam detectados em níveis residuais (LAVANDIER et al., 2013). Os efeitos negativos desses compostos sobre os mamíferos já são conhecidos, ocasionando impactos na reprodução, no sistema imune e nos níveis hormonais desses organismos (DARNERUD et al, 2001; ZHOU et al., 2001).

PBDES são altamente recalcitrantes, sendo bastante resistentes à degradação por ácidos e bases, aquecimento e luz, oxirredução dos compostos, o que garante sua persistência no ambiente (SIDDIQI et al., 2003). Segundo os autores, os congêneres mais leves (tetra-, penta- e hexa-BDE) são altamente bioacumuláveis, e os congêneres com maior número de bromos (octa- e deca-bromados) apresentam baixa atividade biológica e potencial de bioacumulação, mas permanecem por mais tempo no ambiente, podendo sofrer degradação e formar congêneres mais leves que se dispersam por longas distâncias.

1.4. Pesticidas organoclorados

O DDT (dicloro-difenil-tricloroetano) foi um inseticida de ampla utilização a partir de 1939, devido ao baixo custo e, por se tratar de um pesticida de alta toxicidade e persistência, sua meia-vida no solo é superior a 10 anos, onde continua exercendo sua propriedade inseticida (CLARK, 2001). O autor reporta que durante e após a Segunda Guerra Mundial, o DDT foi bastante utilizado no controle de epidemias de tifo e malária, principalmente na África e no Leste Europeu, mas antes disso, a aplicação era restrita em áreas agrícolas e florestais.

Derivam do DDT dois compostos, conhecidos como DDE (dicloro-difenil-etano) e DDD (dicloro-difenil-dicloroetano) resultantes da perda de um átomo de cloro do grupo CCl_3 e de um átomo de cloro e um de hidrogênio, respectivamente (ATSDR, 2002). No mar, a maior parte dos hidrocarbonetos clorados e cerca de 80% dos encontrados nos organismos marinhos

correspondem ao subproduto DDE, composto de baixa toxicidade, porém mais acumulativo do que o DDD e, apesar das proibições de uso, o DDT seguiu sendo aplicado em diversos países em desenvolvimento dada sua efetividade, segurança de manuseio e custo (CLARK, 2001).

O mirex foi um dos pesticidas mais estáveis e persistentes já conhecidos, por ser resistente à diversos processos de degradação, sendo utilizado para controle de formigas e térmitas e, posteriormente sob o nome de Declorano, como aditivo retardante de chama em polímeros (EISLER, 1990). O autor indica que o grande potencial de acúmulo e biomagnificação seja um reflexo de sua característica no ambiente, tendo sido banido pela EPA em 1978, as taxas de permanência desse composto nos organismos são superiores a 12 anos, o que o torna fortemente presente no ambiente ainda hoje. Estudos no lago Ontário indicaram que, pela taxa de sedimentação, o mirex poderia permanecer biodisponível no ambiente por um período que varia entre 200 e 600 anos (SCRUDATO; DELPRETE, 1982).

Os “drins” são um grupo de pesticidas que incluem as misturas comerciais aldrin, dieldrin, endrin, isodrin e desde a década de 90 foram proibidos de serem utilizados no Brasil, tendo tido as principais aplicações na agropecuária e tratamento de sementes de algodão e arroz (MMA, 2018).

A clordana é um pesticida de amplo espectro, que foi muito utilizada nos Estados Unidos entre 1948 e 1988, sendo o primeiro inseticida ciclodieno clorado persistente, com propriedades lipofílicas, a ser introduzido na agricultura (KENNISH, 1996). O autor alerta que a preocupação com seus efeitos no ambiente levou a regulamentação de uso em 1974, mas seguiu sendo utilizada no controle de térmitas até 1988 quando finalmente todas as formas de uso foram banidas.

Os hexaclorociclohexanos (HCHs) tiveram como principal representante comercial o Lindano, nome dado ao isômero gama-HCH e, apesar do HCH técnico ser constituído por uma mistura de pelo menos cinco formas diferentes (alfa-, beta-, gama-, delta- e épsilon-), o isômero gama foi o único caracterizado por ter fortes propriedades inseticidas (UNEP, 2007). Segundo os autores, por ser considerado um produto de amplo-espectro, foi utilizado no tratamento de sementes e solo, contra ectoparasitas humanos e animais e, atualmente, o uso do Lindano é restrito à saúde pública e uso farmacêutico, no controle de piolhos, de modo que somente alguns países seguem produzindo. No Brasil, a proibição de uso do Lindano como pesticida, veio em

1992, porém, até 2006 foi permitida a importação e formulação de produto, cujo uso e comercialização seguiram até o fim de 2007 (MMA, 2015).

O hexaclorobenzeno (HCB), reconhecido como um dos principais poluentes no ambiente marinho, foi um pesticida utilizado amplamente na agricultura, no tratamento de sementes e grãos, contra o ataque de fungos, além de ser liberado de modo não-intencional como sub-produto industrial (MORSE, 1975). Trata-se de um composto altamente insolúvel em água, o que facilita sua deposição e interação com partículas de sedimento no mar (CLARK, 2001). Uma vez liberado no ambiente, sua persistência é alta e os animais não o metabolizam facilmente (COURTNEY, 1979). Apesar de ter cessado sua produção em meados da década de 1970, atualmente o HCB é utilizado somente com finalidade laboratorial e, assim, os resíduos têm sido detectados na dieta de animais, humanos, sangue, tecido adiposo e outros tecidos em aves, peixes, plantas e laticínios (STAREK-SWIECHOWICZ et al., 2017).

Dada a natureza dos POPs, esses estão presentes em todos os compartimentos do ecossistema em nível global. Estudos têm indicado que mesmo locais remotos como ilhas, distantes das fontes de contaminação, não estão isentas da contaminação (YLITALO et al., 2008; ALAVA et al, 2011; HESKETT et al, 2012), uma vez que o transporte atmosférico facilita a ocorrência de processos cíclicos de contaminação e a chegada dos contaminantes até esses locais (HARVEY; STEINHAUER, 1973).

1.5. Aves Marinhas

As aves marinhas passam a maior parte de suas vidas no mar, graças às adaptações morfológicas e fisiológicas que desenvolveram para esse ambiente (BIRDLIFE, 2017). Consideram-se aves marinhas as espécies que se alimentam entre a linha da baixa mar até o mar aberto (BRANCO, 2004) e, de acordo com os dados da BirdLife Internacional, são conhecidas cerca de 350 espécies de aves marinhas no mundo, sendo 114 delas globalmente ameaçadas de extinção (CROXALL *et al.*, 2012).

Em geral, as aves marinhas se destacam pela alta longevidade (12-60 anos), maturidade sexual tardia, baixa taxa reprodutiva e extenso período de cuidado parental (SCHREIBER; BURGER, 2002).

Em relação à alimentação, ocupam vários níveis tróficos na cadeia alimentar, consumindo desde o zooplankton até carcaças de grandes peixes pelágicos (SHEALER, 2002). Por esse motivo a dieta dessas aves pode ser utilizada como indicador qualitativo e quantitativo

dos ecossistemas marinhos visto que alterações na base da cadeia alimentar serão refletidas nos níveis tróficos superiores, como observado em alguns estudos (MONTEVECCHI *et al.*, 1988; MONTEVECCHI, 1993; MONTEVECCHI; MYERS, 1995). Durante a ocorrência de eventos como o El Niño, que podem alterar a disponibilidade de alimento, por vezes ocorre entre espécies que habitam o mesmo local uma segregação de nicho alimentar (AINLEY; BOEKELHEIDE, 1990, in Schreiber e Burger, 2002)

Dentre os principais fatores que ameaçam as aves, a poluição é de grande relevância e preocupação (CROXALL *et al.*, 2012). Organismos que ocupam níveis tróficos superiores na cadeia alimentar, sofrem com maiores cargas corpóreas de poluentes persistentes, devido aos processos de bioconcentração e biomagnificação (CONNOLLY; PEDERSEN *apud* KELLY *et al.*, 2007). Quando expostos aos poluentes, os organismos podem apresentar efeitos deletérios, afetando o sucesso reprodutivo, a imunidade, o sistema endócrino e as taxas de sobrevivência, mesmo décadas após terem sido banidos (ISLAM; TANAKA, 2004; GOUTTE *et al.*, 2015).

As aves marinhas têm sido muito utilizadas em trabalhos conservacionistas por estarem amplamente distribuídas ao redor dos continentes, serem relativamente fáceis de identificar, apresentarem métodos de captura de baixo custo e informações definidas sobre censo e status filogenético durante o período em que estão em terra (SCHREIBER; BURGER, 2002; GREGORY; STRIEN, 2010). Devido à limitação de espaço e a ausência de um comportamento antipredatório, fatores como competição por recursos, predação, poluição, presença humana e clima, afetam com maior severidade as aves pelágicas ou que nidificam em ilhas oceânicas (BURGER; GOCHFELD, 1994; GBRMPA, 1997).

Das 15 espécies de aves marinhas que se reproduzem em ilhas oceânicas brasileiras, 13 espécies nidificam exclusivamente nesses locais (VOOREN; BRUSQUE, 1999). Em comparação aos demais grupos de aves, as aves marinhas são as mais ameaçadas e o status de conservação desses animais vem caindo rapidamente nas últimas décadas (CROXALL *et al.*, 2012), o que evidencia a importância da realização de estudos focados em ilhas oceânicas brasileiras na conservação da biodiversidade de aves marinhas do país e do Oceano Atlântico Sul (VOOREN; BRUSQUE, 1999).

1.6. Análise de POPs em sangue

A escolha do sangue como matriz de análise de POPs tem sido amplamente difundida e é vantajosa por se tratar de um tecido que pode ser coletado de maneira não-destrutiva

(KELLER *et al.*, 2004), possibilitando um aumento no tamanho amostral, além do monitoramento da contaminação dos indivíduos em longo prazo.

No Arquipélago de São Pedro e São Paulo e na Ilha da Trindade, estudos realizados com fígado e músculo de aves marinhas, peixes e caranguejos, trouxeram importantes contribuições sobre a presença de POPs nesses locais (DIAS *et al.*, 2013; DIAS, 2015). Com a recente criação das duas maiores Unidades de Conservação marinhas do Brasil, essas duas ilhas oceânicas adicionaram à sua importância econômica e estratégica, o grande potencial para conservação. Dessa forma faz-se imprescindível o monitoramento em longo-prazo do status de contaminação dos organismos que utilizam desses ambientes como locais de reprodução e residência.

2. OBJETIVOS

Avaliar a contaminação por poluentes orgânicos persistentes (POPs) em sangue de seis espécies de aves marinhas capturadas no Arquipélago de São Pedro e São Paulo e na Ilha da Trindade, observando diferenças entre locais, comportamento – através da análise de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) - e sexo dos indivíduos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Áreas de Estudo - Ilhas oceânicas brasileiras

Ilhas oceânicas são ambientes insulares com relativa distância da costa, geralmente apresentando pequena porção emersa e grande número de espécies que, apesar de representarem apenas 5% da cobertura terrestre do planeta, abrigam cerca de um terço das espécies ameaçadas de mamíferos, aves e anfíbios no mundo (FONSECA et al., 2006). A grande vulnerabilidade das espécies endêmicas nesses ambientes em relação ao continente ocorre devido à restrição de espaço geográfico, interações ambientais específicas entre o meio biótico e abiótico e a baixa variabilidade genética (WALTER, 2004; FONSECA et al., 2006).

O Brasil tem o domínio de cinco ilhas oceânicas - Atol das Rocas, Arquipélago de São Pedro e São Paulo, Arquipélago de Fernando de Noronha, Ilha da Trindade e Arquipélago de Martin Vaz – que se distribuem no Oceano Atlântico, distantes entre aproximadamente 250 e 1140 km da costa.

Em 2018 foi assinado um decreto que criou duas novas unidades de conservação federais marinhas. O Arquipélago de São Pedro e São Paulo e o Arquipélago de Trindade e Martin Vaz tornaram-se Áreas de Proteção Ambiental (APAs) e Monumentos Naturais (MONAs), somando cerca de 92 milhões de hectares em áreas protegidas brasileiras - Decretos 9.312/2018 e 9.313/2018 (BRASIL, 2018). Dessa forma, o Brasil passou a cumprir a Meta 11 de Aichi, que prevê a proteção de 17% de áreas marinhas e costeiras até o ano de 2020 e assume o compromisso de proteger essas áreas, conservando a natureza e as espécies de ocorrência, além de se responsabilizar pela ordenação do uso dessas áreas (ICMBio, 2018).

O presente estudo selecionou estas duas ilhas oceânicas brasileiras para análise da contaminação de seis espécies de aves marinhas por POPs, o Arquipélago de São Pedro e São Paulo (ASPSP), único ponto brasileiro localizado no Hemisfério Norte e a Ilha da Trindade (IT), ponto mais oriental do Brasil no oceano Atlântico, as quais serão descritas com maiores detalhes abaixo (fig. 2).

Figura 2 - Localização do Arquipélago de São Pedro e São Paulo e da Ilha da Trindade, no Oceano Atlântico, sem escala. Fonte: Daniela Alves Maia da Silva, 2015.

3.1.1. Arquipélago de São Pedro e São Paulo – ASPSP

O ASPSP (00°56'N, 29°22'O) é o menor arquipélago oceânico brasileiro e está localizado no Hemisfério Norte, entre os continentes americano e africano, distante cerca de 1010 km do litoral do Rio Grande do Norte (Fig. 3), sendo o ponto mais avançado do Brasil no oceano Atlântico Norte (MIGUENS, 1995; CAMPOS *et al.*, 2009). Segundo esses autores, trata-se de um conjunto de cerca de dez ilhas e várias pontas de rochas nas proximidades da Dorsal Meso-Atlântica, que são os pontos mais altos de uma cadeia de montanhas submarinas transversal oceânica, desprovido de praias, cuja área total emersa soma 17.000 m², erguendo-se de uma profundidade de 4 mil metros. O ASPSP é o único, no conjunto de ilhas oceânicas brasileiras, de águas profundas e que não tem origem vulcânica, formado por rochas ultrabásicas de origem plutônica com uma pequena cobertura sedimentar e sendo uma região tectonicamente ativa (BONATTI, 1978; CAMPOS *et al.*, 2009).

Figura 3 – Vista aérea do Arquipélago de São Pedro e São Paulo (00°56'N, 29°22'O) localizada no Hemisfério Norte, na região do oceano Atlântico Equatorial. Fonte: Viana *et al.* 2009

Devido a sua localização, o clima no ASPSP é influenciado pela Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), que entre os meses de janeiro e maio é caracterizada por intensa precipitação local (SOARES *et al.*, 2009). No mar, a variação de temperatura é restrita, com limitada produtividade biológica quando comparada às regiões temperadas (VASKE JR. *et al.*, 2010), dada a ocorrência de uma termoclina permanente que limita o enriquecimento vertical ao longo do ano (MURPHY, 1936; HARRISON; SEKI, 1987).

O ASPSP está inserido no Sistema Equatorial de Correntes Marinhas, exercendo uma forte influência no ciclo de vida de espécies migratórias que incluem peixes, aves e crustáceos. Esses animais utilizam a região como área de reprodução e alimentação, viabilizando os estudos sobre processos de transferência de energia ao longo da teia trófica (CAMPOS *et al.*, 2009). A Corrente Sul Equatorial Superficial e a Subcorrente Equatorial atuam diretamente sobre o ASPSP, fluindo na direção L-O e O-L, respectivamente, em uma profundidade que varia de 60 a 100 metros, sendo essa última corrente a mais rápida das correntes equatoriais, podendo superar os 3,6 km/h (ARAÚJO; CINTRA, 2009). Segundo os autores, a união da Subcorrente Equatorial e da Corrente Superficial, eleva a complexidade do padrão hidrológico e influencia no ecossistema insular, tal que a combinação da topografia abrupta do ASPSP e das correntes, produzem vórtices que podem alterar a estrutura termohalina, possibilitando mecanismos de ressurgência local.

A vegetação no arquipélago é escassa, concentrando-se apenas na ilha Belmonte, a maior dentre as ilhas do local e principal sítio reprodutivo de aves marinhas no ASPSP ao longo

do ano (VASKE JR. *et al.*, 2010). A fauna do ASPSP é composta, majoritariamente, por caranguejos-aratu (*Grapsus grapsus*) e aves marinhas, como o atobá-marrom (*Sula leucogaster*), a viuvinha-preta (*Anous minutus*) e a viuvinha-escura (*Anous stolidus*) (VIANA *et al.* 2009). No Arquipélago, as aves representam um importante papel na cadeia trófica, atuando como predadoras de topo e remineralizadoras, sendo facilmente encontradas no local (VASKE JR *et al.*, 2010).

3.1.2. Ilha da Trindade – IT

A Ilha da Trindade (20°30'S-29°20'O; Fig. 4) localiza-se na região leste da cadeia submarina Vitória-Trindade, a cerca de 1140 km da costa do Estado do Espírito Santo (MOHR *et al.*, 2009). Apresenta uma área fortemente acidentada de 9,2 km² de origem vulcânica, com picos elevados chegando a 600 metros (Pico do Desejado) e abriga, desde 1957, um Posto Oceanográfico (POIT), guarnecido pela Marinha do Brasil e que viabiliza as pesquisas científicas locais (COMANDO DO 1º DISTRITO NAVAL, 2017).

Figura 4 - Vista aérea da Ilha da Trindade (20°30'S-29°20'O) localizada no oceano Atlântico Sul. Fonte: Marinha do Brasil, 2017.

Em decorrência das altas montanhas existentes, a IT é a única que conta com água potável, dentre todas as ilhas oceânicas brasileiras (FARIA *et al.*, 2012). O clima na região é tropical oceânico, com temperaturas que variam entre 17°C e 30°C ao longo do ano (SOARES,

1964) e com ventos constantes na direção NE-L (IVAR DO SUL *et al.*, 2014). Assim como no ASPSP, a produtividade primária local é baixa (RODRIGUES *et al.*, 2013).

Em 1998, foram listadas mais de 120 espécies de plantas vasculares, sendo 11 endêmicas e algumas introduzidas (ALVES, 1998). Porém, a floresta original que incluía árvores de até 20 metros de altura parece ter sido destruída após a introdução de cabras domésticas (*Capra hircus*) por colonos portugueses que chegaram em 1783 (MARTINS; ALVES, 2007). Segundo esses autores, os rebanhos permaneceram por mais de 150 anos na IT, tendo sido completamente eliminados somente em 2004. A fauna atual da Ilha da Trindade conta com tartarugas, caranguejos, peixes e aves marinhas (OLIVEIRA, 1951; MOHR *et al.*, 2009).

3.1.3. Avifauna do Arquipélago de São Pedro e São Paulo e da Ilha da Trindade.

No ASPSP observam-se três espécies de aves marinhas residentes: o atobá-pardo (*Sula leucogaster*), a viuvinha-preta (*Anous minutus*) e a viuvinha-escura (*Anous stolidus*) (BOTH; FREITAS, 2004). Das espécies que se reproduzem na IT foram selecionadas quatro para este estudo, sendo elas a viuvinha-escura (*A. stolidus*), o trinta-réis-das-rocas (*Onychoprion fuscatus*), o atobá-mascarado (*Sula dactylatra*) e o petrel-da-Trindade (*Pterodroma arminjoniana*) (FONSECA-NETO, 2004).

Sula leucogaster (BODDAERT, 1783) (Suliformes: Sulidae) é uma das três espécies de atobás que reproduzem no Brasil (Fig. 5), ocorrendo ao longo de mares tropicais e subtropicais (ANTAS, 1991). Trata-se de um dos sulídeos de mais ampla distribuição e abundância mundial (NELSON, 1978) que costuma se alimentar em regiões costeiras vivendo em média 17 anos, apresentando status de conservação considerado pouco preocupante, segundo a União Internacional para Conservação da Natureza e dos Recursos Naturais (IUCN) (BIRDLIFE INTERNATIONAL, 2017), apesar de uma tendência ao declínio. O ASPSP abriga um denso ninhal de *S. leucogaster*, cuja população na Ilhota Belmonte foi estimada em aproximadamente 380 indivíduos entre os anos de 1998 e 2004 (BARBOSA-FILHO; VOOREN, 2009). Podem ser encontradas nidificando também em outras ilhas, como o Arquipélago de Alcatrazes (SP), Ilhas Moleques do Sul (SC) e Ilhas dos Currais (PR), além do Arquipélago de Fernando de Noronha (PE) e Atol das Rocas (RN) (ANTAS, 1991; OLMOS *et al.*, 1995; DIAS, 2010).

Figura 5 - Casal de *Sula leucogaster* no Arquipélago de São Pedro e São Paulo. Fonte: Daniela Alves Maia da Silva.

Anous minutus (MATHEWS, 1912) (Charadriiformes: Sternidae) é uma espécie considerada pouco preocupante pela IUCN (Fig. 6a), com populações estáveis ao redor do mundo (BIRDLIFE INTERNATIONAL, 2017), tendo sua distribuição geográfica restrita aos Oceanos Pacífico e Atlântico Tropical (HARRISON, 1983; AZEVEDO JUNIOR, 1992; SICK, 1997), onde se alimenta de pequenos peixes e lulas (DEL HOYO et al, 1996). Vive cerca de 11 anos e, no Brasil, ocorrem em simpatria com *A. stolidus* no ASPSP, Fernando de Noronha e Atol das Rocas (PINTO, 1964; ANTAS, 1991). Entre os anos de 1998 e 2004, a população média estimada no ASPSP foi de 121 indivíduos na Ilhota São Paulo (BARBOSA-FILHO; VOOREN, 2009).

Encontrada nos dois locais de estudo (Fig. 6b), *Anous stolidus* (LINNAEUS, 1758) (Charadriiformes: Sternidae) se reproduz nas ilhotas Belmonte e São Paulo do ASPSP, enquanto que na IT, os ninhais se encontram principalmente nas extremidades norte e sudeste, podendo também ser observados em colônias entre a Ponta do Noroeste e a Ponta Sul (BOTH; FREITAS, 2004; FONSECA-NETO, 2004). Distribui-se ao longo dos mares tropicais e subtropicais, reproduzindo-se também em outras regiões brasileiras como Arquipélago de Abrolhos (BA), Arquipélago de Fernando de Noronha (PE) e Atol das Rocas (RN)

(HARRISON, 1983; AZEVEDO JUNIOR, 1992; SICK, 1997). Devido à ampla área de ocorrência e a estabilidade das populações, é considerada como pouco preocupante pela IUCN (BIRDLIFE INTERNATIONAL, 2016). Forrageia em águas costeiras, ao redor das ilhas de ocorrência, dispersando-se até 50 km em direção à zona pelágica, onde se alimenta de pequenos peixes, lulas, moluscos pelágicos, águas-vivas e insetos (DEL HOYO et al, 1996; HIGGINS; DAVIES, 1996). Vive cerca de 13 anos (BIRDLIFE INTERNATIONAL, 2016) e a população estimada de *A. stolidus* no ASPSP foi de 183 indivíduos, nos anos de 1998 e 2004, enquanto na Ilha da Trindade, em 2004, foi superior a 500 indivíduos (FONSECA-NETO, 2004; BARBOSA-FILHO; VOOREN, 2009).

Figura 6 – Aves no Arquipélago de São Pedro e São Paulo. Viuvinha-preta *Anous minutus* (a), viuvinha-escura *Anous stolidus* (b). Fonte: Daniela Alves Maia da Silva.

O trinta-réis-das-rocas *Onychoprion fuscatus* (LINNAEUS, 1766) (Charadriiformes: Sternidae) é uma espécie pelágica (Fig. 7a) e apresenta ampla distribuição ao redor dos oceanos tropicais (LUIGI; CARVALHO, 1990) onde é considerada migrante nos meses após o período reprodutivo (DEL HOYO et al., 1996). Considerada pouco preocupante pela IUCN, nidifica em ilhas tropicais e subtropicais produtivas, com riqueza de plâncton, peixes e lulas, não sendo observado em áreas de correntes frias nem mesmo quando em alto mar, onde consome predominantemente peixes e lulas, sendo ocasional a captura de crustáceos, insetos e vísceras (DEL HOYO et al, 1996; BIRDLIFE INTERNATIONAL, 2017). Vive cerca de 11 anos e tem como principais ameaças a introdução de animais domésticos nos locais de nidificação, mudanças climáticas cuja variação na temperatura da superfície do mar reduz o sucesso reprodutivo da espécie, poluição por óleo proveniente de derramamentos de petróleo ou transporte de combustíveis e a redução nas populações de atum, das quais dependem para

forçar as presas para a superfície (DEL HOYO et al., 1996; ERWIN; CONGDON, 2007). Na Ilha da Trindade reproduz entre os meses de setembro e março, nos platôs próximos da Praia das Tartarugas e, também, nas regiões oeste e noroeste sendo que a população local estimada, em 2004, foi superior a 4000 indivíduos (FONSECA-NETO, 2004).

O status de ameaça às populações de *Sula dactylatra* LESSON, 1831 (Suliformes: Sulidae) é classificado como pouco preocupante, segundo a IUCN (Fig. 7b), porém suspeita-se que as populações tendam ao declínio (BIRDLIFE INTERNATIONAL, 2016). De acordo com a organização, vivem cerca de 16 anos, sendo observada sobre águas pelágicas, mais profundas do que preferem as outras Sulas e consomem predominantemente grandes cardumes de peixes pelágicos, especialmente peixes-voadores e grandes lulas. Ocupa a região oeste da Ilha da Trindade, entre os Farilhões e a Ponta do Noroeste, incluindo a Praia do Eme (FONSECA-NETO, 2004). Os ninhais localizam-se em platôs entre 50 e 100 metros de altitude, sendo limitados pela topografia do terreno e pelo isolamento dos afloramentos rochosos utilizados pelas aves, devido à disposição das comunidades vegetais terrestres (FONSECA-NETO, 2004). Pode ser encontrada nidificando junto de *O. fuscatus*, próximo a Ponta do Noroeste, além de distribuírem-se amplamente pelos oceanos subtropicais e tropicais, sendo que a população estimada na Ilha da Trindade, em 2004, foi de cerca de 600 indivíduos (HARRISON, 1983; FONSECA-NETO, 2004).

Figura 7 – Aves na Ilha da Trindade. Trinta-réis-das-rocas *Onychoprion fuscatus* (a), atobá-mascarado *Sula dactylatra* (b). Fonte: Daniela Alves Maia da Silva.

No Brasil, *Pterodroma arminjoniana* (GIGLIOLI; SALVADORI, 1869) (Procellariiformes: Procellariidae) reproduz somente na Ilha da Trindade e no Arquipélago de Martin Vaz (FONSECA-NETO, 2004). A população na Ilha da Trindade (Fig. 8) foi estimada em cerca de 1.130 casais que se reproduzem ao longo de todo o ano e é considerada a maior colônia da espécie (LUIGI et al., 2009; LEAL et al, 2017) com picos em dois períodos bem

definidos e uma possível fidelidade dos indivíduos a um período. Apresentam hábitos essencialmente pelágicos, retornando ao alto-mar imediatamente após o fim do período reprodutivo (FONSECA-NETO, 2004; LUIGI *et al.*, 2009) e migrando para invernar em águas temperadas do oceano Atlântico Norte (KRÜGER *et al.*, 2016). Durante o período reprodutivo, forrageia em uma ampla área ao redor da Ilha da Trindade, do Equador até 34°S em águas profundas. Sugere-se que haja uma área de descanso a leste da Ilha da Trindade, onde permanecem após o período reprodutivo e antes do início da migração (BUGONI; LEAL, dados não pub.). Segundo a IUCN, *P. arminjoniana* é considerada uma espécie vulnerável à extinção devido, principalmente, à restrita área de ocorrência, que se resume em duas ilhas suscetíveis aos impactos antrópicos e eventos estocásticos e vivem cerca de 15 anos (BIRDLIFE INTERNATIONAL, 2016).

Figura 8 – Aves da Ilha da Trindade. petrel-da-Trindade *Pterodroma arminjoniana* Fonte: Daniela Alves Maia da Silva.

3.2. Coleta de Material biológico

Foram realizadas expedições ao ASPSP e à IT para coleta de amostras de sangue de seis espécies de aves como atividades de campo dos projetos “Distribuição e ecologia trófica da avifauna da Ilha da Trindade e Arquipélago de São Pedro e São Paulo: subsídios para a avaliação da contaminação por poluentes orgânicos em ecossistemas oceânicos” (CNPq 405416/2012-1) e “Poluentes orgânicos persistentes em aves marinhas da Ilha da Trindade e do Arquipélago de São Pedro e São Paulo: influência de fatores ecológicos nos padrões de contaminação e na dispersão de poluentes em regiões oceânicas” (CNPq 442858/2015-9), com

apoio do Programa Arquipélago de São Pedro e São Paulo (PROARQUIPÉLAGO - SECIRM) e Programa de Pesquisas Científicas na Ilha da Trindade (PROTRINDADE - SECIRM). As amostras no ASPSP foram coletadas sob a licença Sisbio no 38053-6 e as amostras na IT, sob a licença no 38053-7 em nome da Dra. Rosalinda Carmela Montone e Parecer 09.2018 do Comitê de Ética para uso de animais PPECEUA 05.2016.

As coletas em 2017 foram realizadas em dois períodos, durante o mês de janeiro no ASPSP e entre os meses de outubro e dezembro na IT dentro das normas dos programas PROARQUIPELAGO e PROTRINDADE, respectivamente, gerenciados pela Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar – SECIRM, com o apoio da Marinha do Brasil.

No ASPSP foram capturados indivíduos adultos de *Anous stolidus* e *A. minutus*, além de adultos e juvenis de *Sula leucogaster*. Foi considerado juvenil o indivíduo que já havia realizado a primeira muda, possuindo plumagem impermeabilizante e, portanto, não dependendo mais dos pais para alimentação, porém ainda não apresentando a plumagem definitiva (Fig. 9).

Figura 9 - Indivíduo de *Sula leucogaster* com plumagem juvenil (esquerda) e plumagem adulta (direita), no Arquipélago de São Pedro e São Paulo. Fonte: Daniela Maia, 2017.

Na IT, apenas indivíduos adultos de *A. stolidus*, *Onychoprion fuscatus*, *Sula dactylatra* e *Pterodroma arminjoniana* foram amostrados. As aves foram capturadas utilizando uma rede-de-mão (puçá) ou por captura direta em seus ninhos, para que fossem realizados os procedimentos de coleta de informações morfométricas e material biológico.

A coleta de sangue foi realizada através de punção da veia ulnar, também chamada de veia da asa. O volume de sangue coletado de cada ave para a análise dos POPs variou entre 0,5

mL e 2,0 mL, tendo como base a referência de volume máximo a ser coletado por indivíduo sendo 0,8% da massa corpórea do animal (VANSTREELS et al., 2012).

Após a coleta, o sangue foi transferido para um frasco de vidro contendo heparina sódica (5.000 UI/mL), na proporção de 1 gota de heparina (seringa de insulina) por mL de sangue. As amostras foram identificadas, embaladas em sacos ziploc e mantidas congeladas a -20°C até o final da expedição. Todos os frascos de vidro foram previamente calcinados a 450°C, para garantir que estivessem livres de contaminantes orgânicos. Maiores detalhes sobre cada coleta serão descritos a seguir.

3.2.1. Coleta de amostras no ASPSP

Foram selecionadas 65 amostras de sangue das 3 espécies de aves encontradas no ASPSP para análise dos POPs. As capturas foram realizadas diariamente no início da manhã e no fim da tarde na ilha Belmonte, por todo o rochedo e ao redor da Estação Científica, evitando-se o período de sol intenso quando o estresse de captura é maior em relação aos indivíduos coletados nas primeiras horas do dia e ao entardecer.

As informações morfométricas coletadas de cada indivíduo, quando possível, foram estágio de maturidade (juvenil ou adulto), sexo (macho, fêmea ou indeterminado) e peso (g) (Tab. 3). Os indivíduos capturados receberam uma anilha de alumínio, padrão CEMAVE, para que não fossem recapturados no mesmo ano.

Tabela 3 - Número e distribuição de amostras de sangue coletadas no Arquipélago de São Pedro e São Paulo selecionadas para análise de poluentes orgânicos persistentes (continua).

Pool	Espécie	Amostra	Estágio de Maturidade	Sexo	Peso (g)
1	<i>Sula leucogaster</i>	SP 314	Adulto	Macho	980
		SP315	Adulto	Macho	1000
2	<i>Sula leucogaster</i>	SP 262	Adulto	Macho	-
		SP 263	Adulto	Macho	-
		SP 269	Adulto	Macho	-
		SP 270	Juvenil	Macho	-
3	<i>Sula leucogaster</i>	SP279	Adulto	Fêmea	1680
		SP280	Adulto	Fêmea	1620
4	<i>Sula leucogaster</i>	SP 282	Adulto	Fêmea	1860
		SP 286	Adulto	Fêmea	1560

(Continuação)

Pool	Espécie	Amostra	Estágio de Maturidade	Sexo	Peso (g)
41	<i>Sula leucogaster</i>	SP 274	Adulto	Fêmea	-
		SP 283	Adulto	Fêmea	1740
42	<i>Sula leucogaster</i>	SP 271	Adulto	Fêmea	1740
		SP 281	Adulto	Fêmea	1760
43	<i>Sula leucogaster</i>	SP 278	Adulto	Fêmea	1700
		SP 284	Adulto	Fêmea	1700
44	<i>Sula leucogaster</i>	SP 258	Juvenil	Macho	1240
		SP 259	Juvenil	Macho	1220
		SP 260	Juvenil	Macho	1140
45	<i>Sula leucogaster</i>	SP 267	Adulto	Macho	1400
		SP 268	Adulto	Macho	1320
46	<i>Sula leucogaster</i>	SP 261	Adulto	Macho	1260
		SP 265	Adulto	Macho	1240
47	<i>Sula leucogaster</i>	SP 253	Adulto	Macho	1400
		SP 257	Adulto	Macho	-
		SP 266	Adulto	Macho	-
48	<i>Sula leucogaster</i>	SP277	Adulto	Fêmea	1500
		SP285	Adulto	Fêmea	1820
49	<i>Sula leucogaster</i>	SP275	Juvenil	Fêmea	1620
		SP276	Adulto	Fêmea	1640
5	<i>Anous minutus</i>	SP318	Adulto	Indeterminado	-
		SP321	Adulto	Indeterminado	-
		SP322	Adulto	Indeterminado	-
		SP323	Adulto	Indeterminado	-
		SP324	Adulto	Indeterminado	-
		SP326	Adulto	Indeterminado	-
		SP327	Adulto	Indeterminado	-
		SP328	Adulto	Indeterminado	-
7	<i>Anous minutus</i>	SP311	Adulto	Indeterminado	-
		SP313	Adulto	Indeterminado	-
		SP316	Adulto	Indeterminado	-
		SP317	Adulto	Indeterminado	-
		SP320	Adulto	Indeterminado	-
		SP325	Adulto	Indeterminado	-
8	<i>Anous stolidus</i>	SP296	Adulto	Indeterminado	-
		SP297	Adulto	Indeterminado	-
		SP307	Adulto	Indeterminado	-
		SP308	Adulto	Indeterminado	-
9	<i>Anous stolidus</i>	SP295	Adulto	Indeterminado	-
		SP299	Adulto	Indeterminado	-
		SP300	Adulto	Indeterminado	-
		SP301	Adulto	Indeterminado	-

(Conclusão)

Pool	Espécie	Amostra	Estágio de Maturidade	Sexo	Peso (g)
9	<i>Anous stolidus</i>	SP309	Adulto	Indeterminado	-
10	<i>Anous stolidus</i>	SP292	Adulto	Indeterminado	-
		SP293	Adulto	Indeterminado	-
		SP302	Adulto	Indeterminado	-
		SP304	Adulto	Indeterminado	-
		SP306	Adulto	Indeterminado	-
		SP310	Adulto	Indeterminado	-
40	<i>Anous stolidus</i>	SP287	Adulto	Indeterminado	-
		SP291	Adulto	Indeterminado	-
		SP294	Adulto	Indeterminado	-
		SP298	Adulto	Indeterminado	-
		SP303	Adulto	Indeterminado	-
		SP305	Adulto	Indeterminado	-

3.2.2. Coleta de amostras na IT

Foram selecionadas 90 amostras de sangue para análise de POPs na IT (Tab. 4). A maior concentração de aves encontrava-se na Praia das Tartarugas, onde puderam ser observados exemplares de *A. stolidus*, *O. fuscatus* e *P. arminjoniana*.

Tabela 4 - Número e distribuição de amostras de sangue coletadas na Ilha da Trindade selecionadas para análise de poluentes orgânicos persistentes (continua).

Pool	Espécie	Amostra	Estágio de Maturidade	Sexo	Peso (g)
11	<i>Sula dactylatra</i>	TR187	Adulto	Fêmea	1550
		TR191	Adulto	Macho	1420
12	<i>Sula dactylatra</i>	TR188	Adulto	Macho	1330
		TR193	Adulto	Macho	1320
13	<i>Sula dactylatra</i>	TR234	Adulto	Fêmea	1640
		TR236	Adulto	Fêmea	1680
39	<i>Sula dactylatra</i>	TR208	Adulto	Fêmea	1710
		TR210	Adulto	Fêmea	1610
38	<i>Sula dactylatra</i>	TR209	Adulto	Macho	1310
		TR213	Adulto	Macho	1320
37	<i>Sula dactylatra</i>	TR190	Adulto	Macho	1620
		TR192	Adulto	Fêmea	1620
36	<i>Sula dactylatra</i>	TR207	Adulto	Macho	1410
		TR215	Adulto	Macho	1400
35	<i>Sula dactylatra</i>	TR235	Adulto	Macho	1460
		TR242	Adulto	Macho	1430
34	<i>Sula dactylatra</i>	TR240	Adulto	Macho	1500

(Continuação)

Pool	Espécie	Amostra	Estágio de Maturidade	Sexo	Peso (g)
34	<i>Pterodroma arminjoniana</i>	TR241	Adulto	Macho	1640
		TR244	Adulto	Macho	1560
14	<i>Pterodroma arminjoaniana</i>	OPATR110	Adulto	Macho	353
		OPATR114	Adulto	Fêmea	387
15	<i>Pterodroma arminjoaniana</i>	OPATR102	Adulto	Macho	430
		OPATR105	Adulto	Fêmea	470
16	<i>Pterodroma arminjoaniana</i>	OPATR126	Adulto	Macho	460
		OPATR130	Adulto	Macho	410
33	<i>Pterodroma arminjoaniana</i>	OPATR117	Adulto	Fêmea	450
		OPATR118	Adulto	Fêmea	450
32	<i>Pterodroma arminjoaniana</i>	OPATR123	Adulto	Macho	420
		OPATR129	Adulto	Macho	450
31	<i>Pterodroma arminjoaniana</i>	OPATR120	Adulto	Macho	330
		OPATR127	Adulto	Fêmea	330
27	<i>Pterodroma arminjoaniana</i>	OPATR101	Adulto	Macho	375
		OPATR124	Adulto	Fêmea	395
26	<i>Pterodroma arminjoaniana</i>	OPATR100	Adulto	Fêmea	390
		OPATR128	Adulto	Macho	390
25	<i>Pterodroma arminjoaniana</i>	OPATR108	Adulto	Fêmea	432
		OPATR113	Adulto	Macho	420
24	<i>Pterodroma arminjoaniana</i>	OPATR99	Adulto	Macho	400
		OPATR107	Adulto	Macho	393
23	<i>Pterodroma arminjoaniana</i>	OPATR116	Adulto	Macho	383
		OPATR119	Adulto	Fêmea	355
51	<i>Pterodroma arminjoaniana</i>	OPATR60	Adulto	Macho	-
		OPATR85	Adulto	Fêmea	-
52	<i>Pterodroma arminjoaniana</i>	OPATR28	Adulto	Macho	-
		OPATR35	Adulto	Fêmea	-
17	<i>Onychoprion fuscatus</i>	TR158	Adulto	Macho	176
		TR159	Adulto	Macho	180
		TR165	Adulto	Macho	171
		TR172	Adulto	Fêmea	180
		TR178	Adulto	Macho	170
18	<i>Onychoprion fuscatus</i>	TR155	Adulto	Macho	200
		TR157	Adulto	Fêmea	197
		TR169	Adulto	Fêmea	197
		TR175	Adulto	Macho	210
		TR181	Adulto	Macho	205
		TR184	Adulto	Macho	215

(Conclusão)

Pool	Espécie	Amostra	Estágio de Maturidade	Sexo	Peso (g)
19	<i>Onychoprion fuscatus</i>	TR164	Adulto	Fêmea	197
		TR170	Adulto	Fêmea	227
		TR173	Adulto	Fêmea	220
		TR176	Adulto	Macho	220
		TR182	Adulto	Macho	215
30	<i>Onychoprion fuscatus</i>	TR156	Adulto	Macho	227
		TR160	Adulto	Macho	205
		TR179	Adulto	Fêmea	200
		TR183	Adulto	Fêmea	244
20	<i>Anous stolidus</i>	TR197	Adulto	Macho	147
		TR201	Adulto	Macho	150
		TR202	Adulto	Fêmea	130
		TR216	Adulto	Macho	157
		TR219	Adulto	Fêmea	158
		TR220	Adulto	Fêmea	160
21	<i>Anous stolidus</i>	TR194	Adulto	Macho	217
		TR222	Adulto	Macho	190
		TR223	Adulto	Fêmea	188
		TR227	Adulto	Macho	213
		TR233	Adulto	Fêmea	190
22	<i>Anous stolidus</i>	TR195	Adulto	Fêmea	180
		TR199	Adulto	Macho	168
		TR205	Adulto	Macho	170
		TR218	Adulto	Macho	173
		TR226	Adulto	Macho	183
		TR228	Adulto	Macho	175
29	<i>Anous stolidus</i>	TR200	Adulto	Macho	176
		TR203	Adulto	Macho	170
		TR217	Adulto	Macho	163
		TR232	Adulto	Macho	170
28	<i>Anous stolidus</i>	TR204	Adulto	Macho	161
		TR221	Adulto	Macho	202
		TR224	Adulto	Macho	185
		TR225	Adulto	Macho	185

Os indivíduos de *P. arminjoniana* nidificavam em grutas localizadas nos paredões, concentrando-se nas faces Norte e Oeste do pico Nossa Senhora de Lourdes e no pico conhecido como Pão-de-Açúcar. O acesso às grutas que contêm os ninhos foi um fator limitante à captura dos indivíduos, já que grande parte delas se encontrava em altura superior a 30 m. Dessa

maneira, a coleta foi realizada nas aves com ninhos mais próximos à base dos picos. Os grupos de *S. dactylatra* encontravam-se isolados na trilha do Noroeste e trilha do Eme, sendo ambas consideradas de difícil acesso, por conta do terreno acidentado e maior altitude.

3.3. Análise laboratorial

3.3.1. Limpeza e preparo de materiais e reagentes utilizados - Cuidados analíticos

Previamente à coleta e processamento do material, toda a vidraria foi lavada com detergente Extran alcalino Merck e enxaguada em água corrente, antes de ser calcinada durante 4 horas a 450°C em mufla. Para as vidrarias volumétricas, que não podem ser calcinadas, foi realizado um enxágue com solventes n-hexano e diclorometano (DCM) antes do uso. Os solventes utilizados foram de alto grau de pureza (Honeywell Riedel-de-Haën, para análise de resíduos de pesticidas).

Para o preparo das colunas de adsorção na etapa de purificação dos extratos, foi utilizada a sílica-gel (Merck) previamente calcinada em mufla durante 4 horas a 450 °C. para eliminação de possíveis resíduos orgânicos que possam interferir nas análises. A sílica foi misturada com ácido sulfúrico concentrado (2:1, m:m) para auxiliar na purificação do extrato, eliminando parte da matéria orgânica e restando compostos orgânicos mais polares.

3.3.2. Preparo de soluções-padrão

Todas as soluções-padrão utilizadas para organoclorados e organobromados foram adquiridas do laboratório internacional *AccuStandard* - EUA. Os analitos selecionados foram de ampla relevância e presença no ambiente, devido às características de bioacumulação e biomagnificação, produção industrial em larga-escala e uso como indicadores ambientais. Partindo destes padrões certificados, foram preparadas soluções de diferentes tipos, sendo elas: mistura com padrões para PBDEs, PCBs e Pesticidas (POPs), solução contendo dois *surrogates* e uma solução contendo o padrão interno (PI).

A mistura de POPs continha 7 congêneres de PBDEs (IUPAC # 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183) variando entre 3 a 10 átomos de bromo; 51 congêneres de PCBs (IUPAC # 8, 18, 28, 31, 33, 44, 49, 52, 56/60, 66, 70, 74, 77, 81, 87, 95, 97, 99, 101, 105, 110, 114, 118, 123, 126, 128, 132, 138, 141, 149, 151, 153, 156, 157, 158, 167, 169, 170, 174, 177, 180, 183, 187, 189, 194, 195, 201, 203, 206, 209) variando entre 2 a 10 átomos de cloro por molécula e 25 pesticidas

[DDT e seus metabólitos (*o,p'*-DDD; *p,p'*-DDD; *o,p'*-DDE; *p,p'*-DDE; *o,p'*-DDT; *p,p'*-DDT), HCHs (*alfa*-HCH; *beta*-HCH; *gama*-HCH (lindano); *delta*-HCH), Clordanas (*cis*-clordana; *trans*-clordana; heptacloro; heptacloro epóxido a e b; oxiclordana), Drins (Aldrin; Dieldrin; Endrin; Isodrin), Endossulfans I e II, hexaclorobenzeno (HCB), Metoxicloro e Mirex]. Para cada classe de padrões externos, a concentração foi de 5 pg μL^{-1} .

A solução de *surrogates* continha os PCBs 103 e 198 em concentração de 10 pg μL^{-1} e a solução contendo o padrão interno (PI) continha o composto TCMX (2,3,5,6-tetracloro-*m*-xileno) em concentração de 100 pg μL^{-1} .

3.3.3. Preparo da curva analítica

As curvas analíticas foram construídas para PBDEs, PCBs e pesticidas através de uma regressão linear contendo nove pontos de baixas concentrações (0,05 - 0,1 - 0,25 - 0,5 - 0,75 - 1,0 - 2,5 - 5,0 - 10,0 pg μL^{-1}) e outra curva contendo oito pontos em maiores concentrações (1, 5, 10, 50, 80, 100, 150 e 200 pg μL^{-1}). Para que a curva fosse considerada adequada, o coeficiente de correlação linear (r^2) deveria ser igual ou maior que 0,995, dado que quanto mais próximo de 1,0, menor é a incerteza dos coeficientes de regressão estimados e menor é a dispersão do conjunto de pontos experimentais (RIBANI et al., 2004).

Para quantificação foi utilizado o método de padronização interna, a partir do cálculo da razão entre o *surrogate* e os compostos de interesse, tendo como base as curvas analíticas para cada grupo de compostos.

3.3.4. Método para análise de POPs em sangue

Para a detecção dos POPs no sangue, um dos métodos propostos por Keller et al. (2009) otimizado, foi o que melhor respondeu às análises e recuperações, após a realização do controle de qualidade, tendo sido selecionado para realização do presente trabalho no Laboratório de Química Orgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da USP (LabQOM-IOUSP). As etapas do método e o controle de qualidade serão descritos a seguir.

3.3.5. Processamento de amostras e extração de compostos da matriz

Na etapa de processamento das amostras 2,0 g de sangue foram transferidos para frascos de vidro de 12 mL. Os brancos de análise foram preparados a partir de 2,0 g de água *milli-Q* extraída 5x com *n*-hexano. Aos brancos e amostras foram adicionados 100 μL dos padrões *surrogate* PCB-103 e PCB-198 (10 pg μL^{-1}) e, em seguida, os frascos foram homogeneizados

em vórtex. Para que as proteínas do sangue pudessem ser desnaturadas, permitindo a extração dos compostos de interesse, foram adicionados 2,5 mL de ácido fórmico (98%-100% *for analyses* ACS, Merck), seguindo novamente de homogeneização em vórtex por 2 minutos. Os brancos receberam o mesmo tratamento das amostras de sangue.

A extração dos compostos de interesse ocorreu através de um procedimento tipo líquido-líquido, no qual houve a formação de duas fases imiscíveis após adição de 6 mL da mistura de solventes n-hexano:diclorometano (DCM) (4:1, v:v), em contato com a matriz solubilizada em ácido fórmico. O material foi homogeneizado em vórtex durante 2 minutos, seguido de 20 minutos em centrífuga a 2.500 RPM, quando ocorreu a total separação das fases. A fase orgânica foi transferida para outro frasco e o extrato foi concentrado a 0,5 mL no rotaevaporador.

3.3.6. Purificação dos extratos e análise de compostos

A etapa de purificação dos extratos foi realizada através de cromatografia de adsorção em coluna contendo sílica acidificada com ácido sulfúrico (2:1, m:m). Os extratos obtidos foram eluídos na coluna com 4 mL da mistura de solventes n-hexano:DCM (1:1, v:v). Em seguida, os eluatos foram novamente concentrados em rotaevaporador, dessa vez havendo a troca de solventes para isoctano, obtendo-se o volume final de 90 μL . Por fim, adicionou-se 10 μL do padrão interno cromatográfico TCMX (100 pg μL^{-1}) em cada amostra e branco, completando o volume final de injeção para 100 μL .

Uma alíquota do extrato final foi então injetada em um cromatógrafo em fase gasosa 7010B da Agilent Technologies acoplado a um sistema de espectroscopia de massas com triplo quadrupolo (GC/MS/MS). O equipamento operou em modo de monitoramento dinâmico de reações múltiplas (dMRM). Neste sistema, as análises são feitas em modo *tandem* (MS/MS) onde as moléculas de interesse são fragmentadas duas vezes. A primeira fragmentação ocorre a 70eV, onde o sistema é capaz de isolar um fragmento selecionado e refragmentá-lo (CRISTALE et al., 2008). Este tipo de análise proporciona maior sensibilidade e seletividade do sistema.

Utilizou-se uma coluna cromatográfica ultra inerte da *Agilent J&W* com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme de 5% fenilmetilsiloxana. A rampa de temperaturas utilizada para separação dos pesticidas, PCBs e PBDEs tem início a 50°C durante 1 minuto, aumenta a uma taxa de 20°C/min até 200°C e a

10°C/min até 300°C, permanecendo constante durante 5 minutos (fig. 10). O gás de arraste utilizado foi o hélio, com fluxo constante de 1.2 mL min⁻¹, com temperaturas de injetor, interface e fonte a 300°C e de quadrupolos (Q1 e Q2) a 150°C. O volume injetado foi de 1 µL no modo de injeção pulsado sem divisão de fluxo (“*pulsed splitless*”). A figura 11 apresenta um diagrama do método otimizado, utilizado no presente estudo.

Figura 10 - Rampa de temperaturas utilizada para separação de pesticidas, PCBs e PBDEs, em GC/MS/MS.

Figura 11– Diagrama de fluxo do método de Keller et al. (2009) otimizado, utilizado no presente estudo. Ver o texto para maiores detalhes.

3.3.7. Identificação dos POPs

A identificação dos PBDEs, PCBs e pesticidas nos pools foi realizada por comparação entre as ordens de eluição e os tempos de retenção dos compostos de interesse e os respectivos parâmetros nos padrões *Accustandard*. Além disso, a caracterização dos POPs ocorreu através da identificação de fragmentos de íons provenientes de transições específicas operadas no modo de monitoramento múltiplo de reações (MRM). As tabelas 5, 6 e 7 apresentam as transições utilizadas para cada composto, bem como a energia de colisão (EC).

Tabela 5 - Transições e energias de colisão (EC) utilizadas para identificação dos pesticidas organoclorados no GC/MS/MS (continua).

Nome do composto	Íon precursor	Íon produto	EC (eV)
Aldrin	292,9	185,93	30
Aldrin	292,9	257,91	10
α -Clordana	230	160	40
α -Clordana	230	195	25
γ -Clordana	230	160	40
γ -Clordana	230	195	25
DDD, o,p'	235	165,1	30
DDD, o,p'	235	199,1	15
DDD, p,p'	235	165,1	25
DDD, p,p'	235	199,1	20
DDE, o,p'	246	176,1	40
DDE, o,p'	246	211	20
DDE, p,p'	246	176,1	40
DDE, p,p'	246	175,1	40
DDT, o,p'	235	165,1	30
DDT, o,p'	235	199,1	20
DDT, p,p'	235	165,1	30
DDT, p,p'	235	199,1	20
Dieldrin	262,9	192,9	40
Dieldrin	262,9	190,9	35
Endosulfan I	240,9	205,9	15
Endosulfan I	240,9	136	40
Endosulfan II	195	125	25
Endosulfan II	195	159	10
Endrin	262,9	193	35
Endrin	262,9	190,9	35
Heptacloro	271,9	236,8	25
Heptacloro	271,9	116,9	40
Heptaclor Epóxido A	183	118,9	30
Heptaclor Epóxido A	183	154,9	15
Heptaclor Epóxido B	183	118,9	30
Heptaclor Epóxido B	183	154,9	15
Hexaclorobenzeno	283,9	213,9	35
Hexaclorobenzeno	283,9	248,8	25

(Conclusão)

Nome do composto	Íon precursor	Íon produto	EC (eV)
Metoxicloro, p,p'	227,1	141,1	40
Metoxicloro, p,p'	227,1	169,1	30
Mirex	271,9	236,9	15
Mirex	271,9	116,9	40
Oxi-Clordana	184,9	121	15
Oxi-Clordana	114,9	51,1	25
Isodrin	262,9	192,93	30
Isodrin	262,9	190,93	30
α -HCH	181	145	15
α -HCH	181	109	30
β -HCH	181	145	15
β -HCH	181	109	30
γ -HCH	181	145	15
γ -HCH	181	109	30
δ -HCH	181	145	15
δ -HCH	181	109	30

Tabela 6 - Transições e energias de colisão (EC) utilizadas para identificação de PCBs no GC/MS/MS. (continua).

Grau de cloração	Nome do composto	Íon precursor	Íon produto	EC (eV)
2 Cl	PCB 8	222	152	25
	PCB 8	224	152	25
3 Cl	PCB 18	256	186	25
	PCB 18	258	188	25
	PCB 28 e 31	256	186	25
	PCB 28 e 31	258	188	25
	PCB 33	256	186	25
	PCB 33	258	188	25
4 Cl	PCB 52	292	220	25
	PCB 52	292	222	25
	PCB 49	292	220	25
	PCB 49	292	222	25
	PCB 44	292	220	25
	PCB 44	292	222	25
	PCB 74	292	220	25
	PCB 74	292	222	25
	PCB 70	292	220	25
	PCB 70	292	222	25
	PCB 66	292	220	25

(Continuação)

Grau de cloração	Nome do composto	Íon precursor	Íon produto	EC (eV)
4Cl	PCB 66	292	222	25
	PCB 56 e 60	292	220	25
	PCB 56 e 60	292	222	25
	PCB 81	292	220	25
	PCB 81	292	222	25
	PCB 77	292	220	25
	PCB 77	292	222	25
5 Cl	PCB 103	324	254	30
	PCB 103	326	256	25
	PCB 95	326	256	30
	PCB 95	328	256	30
	PCB 101	326	256	30
	PCB 101	328	256	30
	PCB 99	326	256	30
	PCB 99	328	256	30
	PCB 97	326	256	30
	PCB 97	328	256	30
	PCB 87	326	256	30
	PCB 87	328	256	30
	PCB 110	326	256	30
	PCB 110	328	256	30
	PCB 123	326	256	30
	PCB 123	328	256	30
	PCB 118	326	256	30
	PCB 118	328	256	30
	PCB 114	326	256	30
	PCB 114	328	256	30
	PCB 105	326	256	30
	PCB 105	328	256	30
	PCB 126	326	256	30
	PCB 126	328	256	30
6 Cl	PCB 151	360	290	30
	PCB 151	362	290	30
	PCB 149	360	290	30
	PCB 149	362	290	30
	PCB 153	360	290	30
	PCB 153	362	290	30
	PCB 132	360	290	30
	PCB 132	362	290	30
	PCB 141	360	290	30
	PCB 141	362	290	30

(Conclusão)

Grau de cloração	Nome do composto	Íon precursor	Íon produto	EC (eV)
6CL	PCB 138	360	290	30
	PCB 138	362	290	30
	PCB 158	360	290	30
	PCB 158	362	290	30
	PCB 128	360	290	30
	PCB 128	362	290	30
	PCB 167	360	290	30
	PCB 167	362	290	30
	PCB 156	360	290	30
	PCB 156	362	290	30
	PCB 157	360	290	30
	PCB 157	362	290	30
	PCB 169	360	290	30
	PCB 169	362	290	30
7 Cl	PCB 187	394	324	30
	PCB 187	396	326	30
	PCB 183	394	324	30
	PCB 183	396	326	30
	PCB 174	394	324	30
	PCB 174	396	326	30
	PCB 177	394	324	30
	PCB 177	396	326	30
	PCB 180	394	324	30
	PCB 180	396	326	30
	PCB 170	394	324	30
	PCB 170	396	326	30
	PCB 189	394	324	30
	PCB 189	396	326	30
8 Cl	PCB 198	427,77	357,8	25
	PCB 198	429,76	357,8	25
	PCB 201	427,77	357,8	25
	PCB 201	429,76	357,8	25
	PCB 203	427,77	357,8	25
	PCB 203	429,76	357,8	25
	PCb 195	427,77	357,8	25
	PCB 195	429,76	357,8	25
	PCB 194	427,77	357,8	25
	PCB 194	429,76	357,8	25
9 Cl	PCB 206	461,7	391,8	30
	PCB 206	463,7	393,8	30
10 Cl	PCB 209	427,7	355,9	30
	PCB 209	427,7	357,8	30

Tabela 7 - Transições e energias de colisão (EC) utilizadas para identificação de PBDEs no GC/MS/MS.

Grau de bromação	Nome do composto	Íon precursor	Íon produto	EC (eV)
3 Br	BDE 28	405,8	246	20
	BDE 28	407,8	245,5	25
4 Br	BDE 47	485,7	326	28
	BDE 47	483,7	324,1	32
5 Br	BDE 100	565,7	403	30
	BDE 100	403,8	294,5	25
	BDE 99	565,7	403	30
	BDE 99	403,8	294,5	25
6 Br	BDE 154	643,6	483,8	20
	BDE 154	483,7	374,9	40
	BDE 153	643,6	483,8	20
	BDE 153	483,7	374,9	40
7 Br	BDE 183	561,7	454,9	45
	BDE 183	721,6	561,8	17

3.3.8. Limite de detecção e limite de quantificação do método

A menor concentração de um analito de interesse na amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, a partir do procedimento experimental definido, corresponde ao Limite de Detecção do Método (LDM) (RIBANI et al., 2004).

Segundo o INMETRO (2011), a menor concentração do analito de interesse que pode ser determinada com exatidão e precisão aceitáveis estatisticamente é definida como Limite de Quantificação do Método (LQM), que neste estudo foi definido como sendo 0,0025 ng g⁻¹ para PCBs e 0,0050 ng g⁻¹ para pesticidas organoclorados e PBDEs.

3.3.9. Controle de qualidade

O controle de qualidade é importante para averiguar a eficiência das técnicas utilizadas nas análises dos compostos de interesse e para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos. Os critérios para essa avaliação foram baseados em WADE e CANTILLO (1994), descritos a seguir.

Preparou-se uma bateria de análise contendo branco do método, branco fortificado, material de referência certificado, amostra, amostra em duplicata e amostra fortificada. O controle de qualidade deste trabalho foi realizado com pools de amostras de sangue de *Sula dactylatra* coletadas durante a expedição à IT.

O branco do método deve ser uma matriz isenta dos compostos de interesse, analisado para avaliar a presença de interferentes ao longo do procedimento analítico. Um branco aceitável não deverá apresentar mais de três interferentes coeluentes com os analitos e os níveis não podem ser mais do que três vezes o limite de detecção do método (LDM). Contaminações observadas em um branco aceitável são indicativas de contaminações do método, ou seja, supostamente sendo encontradas em todas as amostras ao longo da análise, sendo seus valores descontados dos valores encontrados nas amostras. Os brancos foram preparados com água *Milli-Q* extraída 5x com n-hexano, sendo submetidas a todas as etapas do procedimento analítico.

O *surrogate* é um composto selecionado que deve ter similaridade química com os analitos de interesse, porém que seja ausente nas amostras. Além disso, deve ser estável e se distinguir dos analitos de interesse na amostra. É utilizado para verificar e corrigir as variações que possam ocorrer ao longo do procedimento. Dessa forma, foi adicionado em todos os brancos e amostras, antes de cada extração. Para validação do método analítico, o critério de recuperação do padrão *surrogate* foi definido entre 50 e 150%. Para o cálculo de recuperação do *surrogate*, foi utilizada a relação entre a área do *surrogate* e o padrão interno TCMX. Os valores de recuperação obtidos no controle de qualidade seguem na Tabela 8.

Alguns compostos foram destruídos durante o procedimento analítico, em função do tratamento ácido (aldrin, dieldrin, endrin, isodrin, heptacloro epóxido a e b, endossulfan I e II e metoxicloro), sendo então desconsiderados.

A recuperação do *surrogate* nos brancos, amostras e material de referência certificados deste estudo variou entre 84,8% e 110,7%.

Tabela 8 - Percentual de recuperação do *surrogate* (%) nos brancos, amostras e material de referência certificado que constituem o controle de qualidade do método.

Matriz	Recuperação (%)
Branco	96,6
Branco fortificado	96,3
Material de referência certificado replicata B	84,8
Sangue replicata A	110,7
Sangue replicata B	110,1
Sangue fortificado	106,3

$$\text{Recuperação do método (\%)} = \frac{[\text{surrogate}]}{[\text{TCMX}]} \times 100$$

A amostra e o branco fortificados contêm concentrações conhecidas do mix de PBDEs, PCBs e pesticidas de interesse, sendo utilizadas para avaliação da precisão e exatidão do método. A eficiência de uma matriz fortificada é avaliada através da recuperação percentual dos analitos de interesse, sendo que, para ser considerada aceitável, deve conter pelo menos 80% dos analitos recuperados em uma faixa entre 50 e 120%. A recuperação dos analitos nas fortificações de pesticidas organoclorados variou entre 58,9% e 120% (Tab. 9). Os PCBs foram recuperados em uma faixa entre 82,3% e 120% (Tab. 10) e os PBDEs tiveram um percentual de recuperação entre 71,8% e 119,8% (Tab. 11), ambos atendendo ao critério definido.

Tabela 9 - Percentual de recuperação (%) de pesticidas no branco e matriz fortificados, do controle de qualidade do método.

Composto	Branco (%)	Sangue (%)		Composto	Branco (%)	Sangue (%)
α -HCH	84,8	68,8		DDE, o,p'	108,0	110,0
Hexaclorobenzeno	74	67,1		α -Clordana	103,7	93,1
β -HCH	84,6	58,9		DDE, p,p'	115,2	94,39
γ -HCH	76,7	76,5		DDD, o,p'	90,4	94,2
δ -HCH	88,0	62,3		DDD, p,p'	93,7	100,6
Heptacloro	120	76,3		DDT, o,p'	78,1	73,3
Oxi-Clordana	90,3	83,2		DDT, p,p'	106,2	101,3
γ -Clordana	93,0	72,0		Mirex	92,0	107,3

Tabela 10 - Percentual de recuperação (%) PCBs no branco e matriz fortificados, do controle de qualidade do método (continua).

Compostos	Branco (%)	Sangue (%)		Compostos	Branco (%)	Sangue (%)
PCB 8	98,3	82,6		PCB 153	115,8	88,6
PCB 18	97,5	85,7		PCB 132	114,4	113,4
PCB 28 e 31	101,9	95,7		PCB 105	111,7	88
PCB 33	106,5	98,6		PCB 141	116,8	82,3
PCB 52	98,4	95,6		PCB 138	119,9	99,1
PCB 49	102,1	96,3		PCB 158	111,3	84,6
PCB 44	102	97,0		PCB 126	119,4	84,1
PCB 74	102,2	115,1		PCB 187	110,9	98,3
PCB 70	106,1	113,9		PCB 183	111,8	116,4
PCB 66	105,8	117,6		PCB 128 e 167	110,0	91
PCB 95	96,4	98,9		PCB 174	112,4	117,5
PCB 56 e 60	112	117,2		PCB 177	116,2	89,3
PCB 101	98,5	113,4		PCB 156	111,7	90,7
PCB 99	105	115		PCB 157	109,4	91,2
PCB 97	113,7	119,7		PCB 180	113,7	101,3
PCB 87	108,6	105,2		PCB 169	117,7	101,0
PCB 81	120	112,0		PCB 170	116,6	106,6
PCB 110	106,1	104,8		PCB 201	113,9	104,2

(Conclusão)

Compostos	Branco (%)	Sangue (%)		Compostos	Branco (%)	Sangue (%)
PCB 77	111,7	114,6		PCB 203	116,9	92,9
PCB 151	96,8	91,3		PCB 189	108,9	94,1
PCB 123	112,1	86,9		PCB 195	108,2	84,1
PCB 149	118,3	119,6		PCB 194	110,6	98,9
PCB 118	102,9	110,4		PCB 206	117,7	93,2
PCB 114	119,9	101,9		PCB 209	111,9	110,7

Tabela 11 - Percentual de recuperação (%) de PBDEs no branco e matriz fortificados, do controle de qualidade do método.

Compostos	Branco (%)	Sangue (%)
BDE 28	113,5	93,9
BDE 47	116,7	108,3
BDE 100	119,8	82,5
BDE 99	71,8	98
BDE 154	115,9	95,8
BDE 153	72,2	80
BDE 183	107,5	84,0

A amostra e sua duplicata foram utilizadas para avaliar a homogeneidade e precisão do método, sendo que o percentual relativo da diferença (PRD) entre a amostra e sua duplicata não deve ser maior do que 25% (WADE e CANTILLO, 1994).

$$\text{PRD (\%)} = \left\{ \frac{C_{ma} - C_{md}}{\frac{C_{ma} + C_{md}}{2}} \right\} \times 100$$

onde C_{ma} e C_{md} correspondem as concentrações do analito na amostra e na duplicata.

O material de referência certificado utilizado foi soro humano fortificado com contaminantes orgânicos - Organic Contaminants in Fortified Human Serum SRM 1958 – (SRM/NIST – *Standard Reference Material/National Institute of Standards and Technology*) e teve como finalidade demonstrar a exatidão do método utilizado em presença de uma matriz bem caracterizada em relação à presença e concentrações dos analitos de interesse, além de apresentar valores de incerteza certificados. Resultados obtidos foram considerados aceitáveis quando apresentaram valores próximos ao certificado com um erro máximo de 35%. Com base no método proposto para análise, os resultados foram satisfatórios para pesticidas, PCBs e PBDEs (Tab. 12).

Tabela 12 – Valores obtidos para o material de referência certificado (SRM 1958) em acordo com as faixas de valores certificados $\pm$ desvio padrão, com limite de erro de 35%. (continua)

Composto	SRM 1958	Certificado – Desv.pad	Certificado + Desv.pad.	Mínimo 35% abaixo	Máximo 35% acima
a-HCH	0,15	0,22	0,30	0,14	0,41
Hexaclorobenzeno	0,34	0,40	0,49	0,26	0,66
β-HCH	0,22	0,23	0,33	0,15	0,44
g-HCH	0,20	0,27	0,36	0,18	0,48
Oxi-Clordana	0,12	0,18	0,27	0,12	0,36
g -Clordana	0,36	0,41	0,42	0,26	0,56
DDE, o,p'	0,62	0,43	0,47	0,28	0,63
a-Clordana	0,49	0,39	0,44	0,25	0,59
DDE, p,p'	1,38	1,12	1,38	0,73	1,86
DDD, o,p'	0,36	0,30	0,39	0,20	0,53
DDD, p,p'	0,29	0,40	0,43	0,26	0,58
DDT, o,p'	0,31	0,27	0,36	0,18	0,48
DDT, p,p'	0,24	0,28	0,31	0,18	0,41
Mirex	0,22	0,33	0,44	0,21	0,60
BDE 100	0,68	0,45	0,50	0,29	0,68
BDE 153	0,41	0,40	0,51	0,26	0,69
BDE 154	0,32	0,40	0,48	0,26	0,65
BDE 183	0,29	0,41	0,50	0,27	0,67
BDE 28	0,64	0,44	0,48	0,29	0,65
BDE 47	0,87	0,62	0,68	0,40	0,92
BDE 99	0,68	0,48	0,51	0,31	0,68
PCB 101	0,39	0,38	0,44	0,25	0,59

(Continuação)

Composto	SRM 1958	Certificado – Desv.pad	Certificado + Desv.pad.	Mínimo 35% abaixo	Máximo 35% acima
PCB 105	0,52	0,39	0,45	0,25	0,61
PCB 110	0,49	0,37	0,42	0,24	0,57
PCB 114	0,06	0,04	0,06	0,02	0,07
PCB 118	0,40	0,38	0,45	0,25	0,60
PCB 123	0,07	0,05	0,06	0,03	0,08
PCB 126	<LDM	0,01	0,01	0,00	0,01
PCB 128 e 167	0,82	0,78	0,83	0,51	1,12
PCB 138	0,44	0,42	0,53	0,27	0,71
PCB 149	0,39	0,35	0,40	0,23	0,53
PCB 151	0,31	0,36	0,40	0,24	0,54
PCB 153	0,37	0,42	0,49	0,27	0,67
PCB 156	0,41	0,40	0,44	0,26	0,59
PCB 157	0,38	0,38	0,46	0,25	0,62
PCB 158	0,39	0,32	0,41	0,21	0,56
PCB 169	<LDM	0,01	0,01	0,01	0,01
PCB 170	0,46	0,40	0,45	0,26	0,60
PCB 177	0,31	0,38	0,40	0,25	0,54
PCB 18	0,42	0,39	0,42	0,26	0,57
PCB 180	0,34	0,41	0,51	0,27	0,69
PCB 183	0,27	0,37	0,44	0,24	0,60
PCB 187	0,30	0,37	0,45	0,24	0,61
PCB 189	0,47	0,37	0,43	0,24	0,58
PCB 194	0,39	0,37	0,41	0,24	0,55

(Conclusão)

Composto	SRM 1958	Certificado – Desv.pad	Certificado + Desv.pad.	Mínimo 35% abaixo	Máximo 35% acima
PCB 195	0,42	0,36	0,41	0,23	0,55
PCB 203	0,56	0,35	0,45	0,23	0,60
PCB 206	0,26	0,36	0,37	0,23	0,50
PCB 209	0,21	0,32	0,35	0,21	0,48
PCB 28 e 31	0,42	0,39	0,42	0,25	0,56
PCB 44	0,44	0,39	0,43	0,25	0,58
PCB 49	0,39	0,40	0,43	0,26	0,58
PCB 52	0,39	0,39	0,42	0,25	0,56
PCB 66	0,46	0,41	0,42	0,27	0,57
PCB 74	0,43	0,37	0,46	0,24	0,62
PCB 87	0,49	0,37	0,42	0,24	0,57
PCB 99	0,40	0,36	0,41	0,23	0,56

3.3.10. Processamento das amostras

Verificadas as condições do método pelo controle de qualidade, as 155 amostras de sangue coletadas foram divididas em 48 *pools*. Os *pools* foram formados por indivíduos de mesma espécie e sexo - quando apresentaram dimorfismo sexual evidente - e analisadas seguindo o método descrito. A sexagem das aves que não apresentam dimorfismo sexual foi realizada posteriormente a análise de POPs. Cada *pool* foi formado por 2 a 8 amostras, de acordo com o volume de sangue que pôde ser coletado por indivíduo. Além disso, foram analisados mais 2 *pools* da espécie *P. arminjoniana*, constituídos por 1 casal de indivíduos adultos que puderam ser coletados em dois anos consecutivos (2013 e 2014).

3.4. Análise de Isótopos Estáveis

A análise de isótopos estáveis é uma ferramenta muito útil em estudos ecológicos. Os valores isotópicos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) podem ser utilizados para diferenciar habitats utilizados

para busca de recursos alimentares, como por exemplo em relação ao fitoplâncton marinho, cujos valores diminuem da zona equatorial para as regiões polares devido às variações na concentração de CO₂ dissolvido no mar e temperatura, ao longo do gradiente latitudinal (GOERICKE; FRY, 1994; FORERO; HOBSON, 2003; GRAHAM et al., 2010).

Os valores isotópicos de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) são utilizados para diferenciar a posição trófica entre espécies, já que o enriquecimento entre níveis é significativo ($^{15}\text{N}= 2$ a 5‰) ao longo da cadeia trófica (PETERSON; FRY, 1987; BEARHOP et al., 2002).

Para que fosse possível obter alguma informação sobre a estrutura trófica das aves em estudo, foram selecionadas 78 amostras de sangue de indivíduos capturados em 2017 para análise de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$). As amostras de sangue foram secas em um liofilizador Thermo Savant Modulyod durante 48 horas para obtenção de um material sólido e homogêneo. Em seguida, o sangue foi macerado e homogeneizado com o auxílio de um almofariz e um pistilo. Para a análise de isótopos estáveis, cerca de 0,6 mg de cada amostra foram transferidos para cápsulas de estanho, utilizando uma micro-balança analítica de precisão (0,001 mg).

A extração de lipídios para as amostras de sangue do presente estudo não foi realizada, uma vez que os lipídios estão presentes em baixas quantidades (menos de 1% da massa úmida), o que não afeta significativamente a assinatura isotópica do carbono (TIESZEN et al., 1983). BEARHOP et al. (2000) reportaram que as técnicas para extração dos lipídios em sangue podem remover, também, compostos nitrogenados isotopicamente leves, alterando os resultados do $\delta^{15}\text{N}$.

A análise de isótopos de carbono e de nitrogênio foi realizada em um analisador elementar ECS4010 (CHNS-O) acoplado a um espectrômetro de massas de razão isotópica (EA-IRMS) Thermo Scientific Delta V Advantage. O processo tem como base a combustão das amostras no analisador elementar, onde são separados CO₂ e N₂, seguidos pela detecção dos íons no espectrômetro de massas (CARTER e BARWICK, 2011).

Para expressar a razão isotópica foi utilizada a notação δ (delta), que indica a diferença do valor da amostra em relação a um padrão, em partes por mil (‰), com base na seguinte equação:

$$\delta X = [(R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}) - 1] \times 1000$$

onde X (‰) representa ^{13}C ou ^{15}N ; R corresponde à razão isotópica dos padrões ($R_{\text{padrão}}$) utilizados para calibração no estudo (USGS-40/VPDB para carbono e IAEA-600/N2 para nitrogênio); e das amostras (R_{amostra}) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ analisadas. Para calibração do equipamento e controle de qualidade, foram utilizados padrões primários, materiais de referência secundários e padrões internos.

Os padrões primários internacionais foram utilizados para calibração da escala delta (δ) no IRMS, considerados pontos-zero para análise. Para razão isotópica do carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) a calibração foi realizada com o VPDB, constituído por carbonato de cálcio e, para o nitrogênio ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), a calibração foi realizada utilizando nitrogênio atmosférico (N_2) (CARTER; BARWICK, 2011).

Os materiais de referência secundários são compostos naturais ou sintéticos com valores isotópicos conhecidos e foram calibrados em relação aos materiais primários. Adotados internacionalmente, apresentam incertezas (desvios-padrões - SD) associadas aos valores de delta (δ). Dentre os materiais distribuídos pela *International Atomic Energy Agency* (IAEA), os padrões USGS-40 (NIST RM-8573) e IAEA-600 foram utilizados para análises de carbono e de nitrogênio.

O padrão USGS-40 corresponde ao ácido L-glutâmico e apresenta valores de referência de $-26,389 \pm 0,042$ ($\delta^{13}\text{C}$ ‰ $\pm$ SD) para o carbono e $-4,5 \pm 0,1$ ($\delta^{15}\text{N}$ ‰ $\pm$ SD) para o nitrogênio. O padrão IAEA-600 corresponde à cafeína e os valores de referência são $-27,771 \pm 0,043$ ($\delta^{13}\text{C}$ ‰ $\pm$ SD) para o carbono e $+1,0 \pm 0,2$ ($\delta^{15}\text{N}$ ‰ $\pm$ SD) para o nitrogênio (CARTER; BARWICK, 2011).

Segundo os autores supra-citados, os padrões internos devem apresentar uma composição isotópica consistente ao longo do tempo, serem isotopicamente homogêneos e similares às amostras. No presente estudo, dois padrões internos de fígado de Albatroz-de-sobrancelha *Thalassarche melanophris* foram utilizados para normalização e calibração das razões isotópicas em relação aos padrões primários e secundários.

Para controle no presente estudo, a cada 40 amostras foram intercaladas duas cápsulas de estanho contendo 1,0 mg dos padrões secundários certificados (USGS-40 e IAEA-600), uma cápsula contendo 1,5 mg do padrão interno LECO (solo) e duas cápsulas vazias que foram utilizadas como brancos. Além disso, duas cápsulas contendo 0,6 mg de cada um dos padrões internos foram intercaladas a cada 12 amostras.

3.5. Análise dos dados

Os resultados obtidos para as concentrações de POPs foram expressos em massa úmida, por possuírem maior relevância toxicológica em relação às concentrações em peso lipídico (HENRIKSEN et al., 1996), sendo mais utilizadas em comparações entre espécies distintas. A normalidade e a homocedasticidade dos dados foram checadas previamente. Uma vez que os dados não atenderam aos pressupostos de normalidade (teste de Shapiro-Wilk) e homocedasticidade (teste de Levene), foram utilizados testes não-paramétricos de Kruskal-Wallis com teste de Dunn a posteriori, Mann-Whitney e Wilcoxon, para realizar as comparações entre as concentrações de poluentes nas espécies em estudo.

Todas as análises estatísticas foram realizadas usando o software Past 3.21 (HAMMER et al., 2001), com nível de significância de 5%. Dada a assimetria dos valores, os resultados foram apresentados pela mediana dos pools de cada espécie.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando se estuda biota é de extrema importância considerar que existem variações intra-específicas intrínsecas aos indivíduos, que se encontram em diferentes estágios de maturidade e reprodução, além da condição de saúde. Essas variáveis podem influenciar no resultado final da concentração dos POPs e, por isso, as análises inter-específicas possibilitaram, no geral, uma visão mais abrangente dos perfis de contaminação.

A apresentação dos resultados obtidos nas análises foi separada por ilhas e, em seguida, foram comparados os resultados observados nos dois locais de estudo.

4.1. Arquipélago de São Pedro e São Paulo

4.1.1. Isótopos estáveis

Foram selecionados 38 indivíduos para análise de isótopos estáveis de carbono e de nitrogênio, das três espécies de aves que nidificam no ASPSP. A Tabela 13 apresenta as medianas dos valores encontrados, os desvios-padrões e a faixa de valores obtida.

Tabela 13 - Valores médios de isótopos estáveis de carbono e de nitrogênio em amostras de sangue de três espécies de aves marinhas coletadas no Arquipélago de São Pedro e São Paulo.

Espécies	n	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
		med $\pm$ desv.pad. (amplitude)	med $\pm$ desv.pad. (amplitude)
<i>Anous minutus</i>	11	$-18,86 \pm 0,24$ (-19,15 a -18,43)	$8,47 \pm 0,14$ (8,19 a 8,64)
<i>Anous stolidus</i>	11	$-18,27 \pm 0,45$ (-19,21 a -17,81)	$9,18 \pm 0,15$ (8,87 a 9,41)
<i>Sula leucogaster</i>	16	$-17,47 \pm 0,35$ (-18,63 a -17,08)	$9,25 \pm 0,11$ (8,99 a 9,38)

A figura 12 representa os valores medianos e os desvios-padrões para cada espécie, no ASPSP. Os valores individuais podem ser encontrados em anexo (Anexo S8).

Figura 12 - Valores medianos das razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) obtidas através da análise de sangue de aves marinhas no Arquipélago de São Pedro e São Paulo. As barras indicam os desvios-padrão obtidos.

Sula leucogaster apresentou valores isotópicos de carbono significativamente maiores do que os representantes do gênero *Anous* (KW, $H=25,13$, $p<0,01$). Em relação às posições tróficas ocupadas pelas três espécies, *A. stolidus* e *S. dactylatra* ocuparam posições similares, enquanto *A. minutus* encontra-se em uma posição inferior em relação às outras duas espécies (KW, $H=23,27$, $p<0,001$). *Anous minutus* é a menor ave dentre as espécies residentes do ASPSP e, assim como foi apresentado por Both e Freitas (2001), esta espécie se alimenta de larvas de peixes e pequenos cefalópodes, o que poderia corroborar com a posição trófica relativa observada.

4.1.2. Poluentes orgânicos persistentes

No ASPSP foram detectados POPs em todos os pools de sangue amostrados em 2017, porém, não houve diferença significativa entre as concentrações totais no sangue das três espécies analisadas (KW, $H=2,821$, $p=0,242$). Os compostos predominantes (Tab. 14) foram, para *A. minutus*, PCBs ($0,362 - 0,760 \text{ ng g}^{-1}$) seguido por DDTs ($0,051 - 0,077 \text{ ng g}^{-1}$), para *A. stolidus*, DDTs ($0,195 - 0,718 \text{ ng g}^{-1}$) e PCBs ($0,234 - 0,363 \text{ ng g}^{-1}$); e para *S. leucogaster*, PCBs ($0,160 - 1,329 \text{ ng g}^{-1}$) e DDTs ($0,036 - 0,261 \text{ ng g}^{-1}$).

Dias et al. (2013) analisaram amostras de fígado de *S. leucogaster* nesse mesmo local e encontraram um perfil de contaminação similar, com DDTs e PCBs sendo os grupos predominantes, porém com concentrações de HCB superiores às de Mirex. Não foram observadas diferenças significativas nas concentrações de PCBs entre as três espécies (KW, $H=1,784$, $p=0,409$).

Tabela 14 – Concentrações medianas (ng g⁻¹) de poluentes orgânicos persistentes (POPs) detectadas em *pools* de sangue de aves marinhas do Arquipélago de São Pedro e São Paulo.

	<i>Anous minutus</i>	<i>Anous stolidus</i>	<i>Sula leucogaster</i>
	(n=2)	(n=4)	(n=13)
ΣDDT	0,064 (0,051 – 0,077)	0,454 (0,195 – 0,718)	0,075 (0,036 – 0,261)
ΣHCH	0,059 (0,022 – 0,097)	0,004 (<LQM – 0,013)	0,005 (<LQM – 0,030)
Σclordanas	0,017 (0,013 – 0,021)	0,010 (<LQM – 0,025)	0,010 (<LQM – 0,017)
HCB	0,019 (0,018 – 0,021)	0,020 (0,011 – 0,022)	0,012 (0,009 – 0,030)
Mirex	0,017 (0,017 – 0,018)	0,020 (0,014 – 0,029)	0,029 (0,019 – 0,074)
ΣPCB	0,561 (0,362 – 0,760)	0,287 (0,234 – 0,363)	0,506 (0,160 – 1,329)
ΣPBDE	0,013 (0,012 – 0,014)	0,020 (0,012 – 0,026)	<LQM (<LQM – 0,015)

Primeira linha: mediana

Segunda linha: valores mínimos e máximos observados

Obs.: <LQM indica que não foram detectados valores acima do Limite de Quantificação do Método

PCBs

Em relação ao perfil dos PCBs no ASPSP, de maneira geral, predominaram os congêneres tetra- a heptaclorados (Fig. 13). A distribuição dos congêneres no sangue, entretanto, variou entre as espécies sendo que em *A. minutus* predominaram os congêneres de PCBs pentaclorados e tetraclorados (34% e 33%) e em *A. stolidus* os pentaclorados e hexaclorados (26% e 24%). No sangue de *S. leucogaster* predominaram heptaclorados e hexaclorados (31% e 30% respectivamente), diferindo do que foi reportado por Dias et al. (2013) que observaram um predomínio de congêneres leves (com baixo grau de cloração) no fígado de *S. leucogaster*, sugerindo o transporte atmosférico de longo alcance como principal rota de transferência e contaminação nessa área remota. Ainda que em concentrações muito mais baixas, a análise em sangue indicou a presença de congêneres com maior grau de cloração, somando até oito cloros. Esse perfil foi similar ao observado para petréis-gigantes (*Macronectes giganteus*) na Antártica, reportado por Colabuono et al. (2016) que justificaram a prevalência

do acúmulo de compostos com alto grau de cloração no organismo devido a excreção de congêneres mais leves por predadores de topo de cadeia (MAERVOET et al., 2004).

Figura 13 - Distribuição (%) dos congêneres de PCBs encontrados no sangue das aves do Arquipélago de São Pedro e São Paulo, de acordo com o grau de cloração.

No ASPSP, o clima é fortemente influenciado pela Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), que forma uma área de baixa pressão, onde ventos vindos do nordeste e sudeste se encontram próximos a linha do Equador (SOARES et al., 2009). Segundo os autores, a convergência desses ventos força a mistura de ar úmido para cima, o vapor de água condensa conforme o ar sobe e é resfriado e, com isso, a precipitação média no primeiro semestre chega a 300 mm. Além da chuva poder contribuir com a remoção dos POPs da atmosfera e deposição nas camadas superficiais da coluna de água, outros fatores como a taxa de entrada, biotransformação e taxas de degradação também devem ser consideradas (SALGADO, 2002).

Enquanto no sangue, os congêneres predominantes para *S. leucogaster* e *A. stolidus* foram PCBs 138, 153 e 180, para a espécie *A. minutus*, os principais congêneres foram #70, #101 e #110 (Fig. 14). Diferente do observado, Dias et al. (2013) reportaram como predominantes no fígado de *S. leucogaster* os congêneres #28, #31, #52, #70, #101, #110 e #118. Essa diferença pode estar relacionada com a composição lipídica dos diferentes tecidos, que influencia na afinidade aos congêneres mais leves ou mais pesados (BERNHOF; SKAARE, 1994; HENRIKSEN et al., 1996).

Figura 14 - Perfis qualitativos dos congêneres de PCBs e concentração (ng g⁻¹ massa úmida) no sangue de aves marinhas, no Arquipélago de São Pedro e São Paulo.

Observando os valores isotópicos obtidos para o ASPSP para as três espécies (Fig. 12), os perfis de PCBs encontrados corroboram com o potencial de bioacumulação e biomagnificação dos compostos com maior grau de cloração ao longo da cadeia trófica (ATSDR, 2000; LARSSON, 1983), já que *A. minutus* apareceu ocupando posições tróficas mais baixas do que *A. stolidus* e *S. leucogaster*.

DDTs

Dentre os pesticidas encontrados no ASPSP, os DDTs foram predominantes nas três espécies, seguidos por Mirex em *S. leucogaster* e *A. stolidus* e por HCHs em *A. minutus* (Tab. 16). *A. stolidus* apresentou concentrações médias de DDTs significativamente maiores do que as de *S. leucogaster* e de *A. minutus* (KW, $H=6,632$, $p<0,05$) (Fig. 15).

Figura 15 - Concentrações totais de pesticidas (ng g⁻¹) em sangue de aves marinhas, no Arquipélago de São Pedro e São Paulo.

Dentre os DDTs e metabólitos, o *p,p'*-DDE foi o produto predominante no sangue das aves representando de 50% à 80% do total encontrado nas três espécies (Fig. 16).

Figura 16 - Distribuição percentual dos DDTs e metabólitos no sangue de aves do Arquipélago de São Pedro e São Paulo.

Observou-se uma semelhança nos padrões de distribuição dos compostos no sangue das aves do ASPSP que possivelmente são influenciados por similaridades na dieta dessas espécies (MANCINI; BUGONI, 2014). Através da análise de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio, observou-se que *A. minutus* ocupou, em média, posições tróficas significativamente distintas das demais espécies e que não houve similaridade entre os valores médios de carbono entre *A. stolidus* e *S. leucogaster*, o que poderia sugerir que, para reduzir a competição por recursos, as aves do ASPSP que compartilham da mesma posição trófica, forrageiam em áreas distintas (Fig. 12). Essa estratégia já havia sido reportada em estudos realizados há cerca de 50 anos, indicando que a partição de recursos ocorre através de diferenças nos métodos de captura de presas, seleção de locais e tempo de alimentação (ASHMOLE; ASHMOLE, 1967, 1968; ASHMOLE, 1968; MILLER et al., 2018).

OUTROS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E PBDES

Apesar de detectados no sangue, as concentrações de HCHs foram relativamente baixas, provavelmente relacionadas ao comportamento desse pesticida em áreas tropicais, já que os HCHs foram banidos pela Convenção de Estocolmo em 2009 e até o momento vem apresentando um decréscimo em suas concentrações (UNEP, 2009; DIAS et al., 2013).

O HCB apresentou valores baixos (Fig. 15) para as três espécies no ASPSP e, de acordo com Tanabe et al (1993), a volatilidade desse composto poderia contribuir para seu baixo potencial de poluição e acúmulo no ambiente marinho tropical, já que o ASPSP se localiza em uma região equatorial que não oferece condições para a presença significativa de composto com alta volatilidade (VON WALDOW et al., 2010).

Ainda que em valores muito baixos (cerca de $0,01 \text{ ng g}^{-1}$), os PBDEs foram detectados acima do LQM no sangue das aves, sendo que os congêneres observados foram o PBDE 47 e o PBDE 154 (Fig. 17). Dias et al. (2013) não encontraram concentrações detectáveis desses compostos no fígado de *S. leucogaster*.

Figura 17 - Distribuição percentual dos PBDEs de acordo com o grau de bromação nas aves marinhas do Arquipélago de São Pedro e São Paulo.

Em geral, são esperadas diferenças nos níveis de contaminantes em espécies que apresentam segregação sexual trófica (GONZÁLEZ-SOLÍS et al., 2002; CARRAVIERI et al. 2014). Miller et al. (2018) estudaram a colônia de *S. leucogaster* de Raine Island, Austrália, para verificar as diferenças no forrageio relacionadas com o sexo dos indivíduos e reportaram a ocorrência de segregação sexual trófica em relação ao local e tempo de forrageio, além de diferenças nos tipos de presas capturadas por machos e fêmeas.

As fêmeas adultas de *S. leucogaster* deste estudo apresentaram, em geral, concentrações médias de PCBs, DDTs e Mirex ligeiramente mais altas que os machos (Fig. 18).

Figura 18- Distribuição dos principais POPs encontrados nos pools de sangue de *Sula leucogaster* no Arquipélago de São Pedro e São Paulo, de acordo com o sexo, sendo machos adultos (SL_MA), machos juvenis (SL_MJ) e fêmeas adultas (SL_FA).

Em relação aos DDTs e PCBs, as fêmeas adultas apresentaram, em média, concentrações com uma ordem de grandeza maiores do que os machos adultos. Apesar de contar com apenas 1 pool para representá-los, os machos juvenis apresentaram concentrações de PCBs mais altas que os machos adultos, porém menores do que as fêmeas, o que poderia ser uma consequência da maior contribuição das fêmeas na alimentação dos filhotes, enquanto os machos adultos passam mais tempo sendo responsáveis pela defesa do ninho (WEIMERSKIRCH et al., 2009).

Segundo Miller et al. (2018), as fêmeas realizam viagens mais longas e mais distantes do sítio reprodutivo do que os machos, que permanecem mais tempo nas colônias defendendo

os ninhos e aumentando a oportunidade de cópulas extra-pares. Além disso, os autores reportaram que fêmeas consomem mais peixes-voadores em sua dieta, enquanto os machos consomem proporções semelhantes de peixes-voadores e cefalópodes.

Em 2015, Silva comparou os valores isotópicos de carbono e de nitrogênio em dois períodos distintos no ASPSP. A autora encontrou diferenças significativas nas razões isotópicas de carbono e nitrogênio entre machos e fêmeas de *S. leucogaster* no período de maior pressão sobre o principal recurso alimentar do arquipélago, o peixe-voador (*Cheilopogon cyanopterus*), sugerindo que o maior tamanho das fêmeas facilitaria a captura de presas maiores, além da seleção de diferentes áreas de forrageio, reduzindo a competição pelo recurso nesse período.

Comportamento similar foi observado em Raine Island, na Austrália, com essa mesma espécie, reportando a flexibilidade na partição de recursos dependendo das condições do ambiente (PONTÓN-CEVALLOS et al., 2017; MILLER et al, 2018). Com base nesses resultados, o tamanho das presas capturadas, a seleção de distintas áreas de forrageio, associados a maior contribuição das fêmeas em prover alimento aos filhotes poderia refletir nos níveis de contaminantes observados para essa espécie no ASPSP.

4.2. Ilha da Trindade

4.2.1. Isótopos estáveis

Foram selecionados 10 indivíduos de cada espécie, para análise de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) na IT. A Tabela 15 indica os valores medianos obtidos nas análises isotópicas por espécie, desvios-padrões e a amplitude dos valores. Os valores brutos encontram-se em anexo (Anexo S9).

Tabela 15 - Valores (medianas) obtidos para as razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) no sangue de aves marinhas da Ilha da Trindade, com respectivos desvios-padrões e faixa de valores.

Espécies	n	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
		med $\pm$ desv.pad. (amplitude)	med $\pm$ desv.pad. (amplitude)
<i>Anous stolidus</i>	10	-18,73 $\pm$ 0,31 (-19,58 a -18,42)	9,61 $\pm$ 0,21 (9,38 a 9,99)
<i>Onychoprion fuscatus</i>	10	-18,89 $\pm$ 0,25 (-19,38 a -18,37)	10,10 $\pm$ 1,03 (8,12 a 11,39)
<i>Sula dactylatra</i>	10	-17,45 $\pm$ 0,23 (-17,82 a -17,14)	9,89 $\pm$ 0,28 (9,65 a 10,52)
<i>Pterodroma arminjoniana</i>	10	-18,40 $\pm$ 0,34 (-18,96 a -17,91)	10,32 $\pm$ 0,58 (9,38 a 11,27)

Pterodroma arminjoniana apresentou o maior valor mediano para o nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}=10,32\text{‰}$), seguido por *Onychoprion fuscatus* ($\delta^{15}\text{N}=10,10\text{‰}$), *Sula dactylatra* ($\delta^{15}\text{N}=9,89\text{‰}$) e *Anous stolidus* ($\delta^{15}\text{N}=9,31\text{‰}$). Apesar da variação apresentada nos resultados obtidos, não houve diferenças significativas na posição trófica das aves na IT (KW, $H=7,61$, $p=0,054$). Em relação aos valores de carbono, indicadores de áreas de forrageio, *S. dactylatra* apresentou o valor mediano mais alto ($\delta^{13}\text{C}= -17,45\text{‰}$), seguida por *P. arminjoniana* ($\delta^{13}\text{C}= -18,40\text{‰}$), *A. stolidus* ($\delta^{13}\text{C}= -18,73\text{‰}$) e *O. fuscatus* ($\delta^{13}\text{C}= -18,89\text{‰}$) sugerindo diferenças na seleção das áreas utilizadas para alimentação (Fig. 19).

Figura 19 – Valores medianos das razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) obtidas através da análise de sangue de aves marinhas na Ilha da Trindade. As barras indicam os desvios-padrão obtidos.

Na IT, as colônias de aves onde foram coletadas as amostras encontravam-se espacialmente bem definidas. Na face sudeste da ilha estavam as colônias de *P. arminjoniana*, *A. stolidus* e *O. fuscatus*, enquanto na face noroeste e sudoeste localizam-se as colônias de *S. dactylatra*. Através da distribuição das razões isotópicas de carbono foi possível observar uma segregação espacial entre as espécies, sendo *S. dactylatra* significativamente diferente das demais (KW, $H=27,22$, $p<0,05$). Os resultados obtidos corroboram com Mancini et al. (2014) que também analisaram o sangue dessas aves e obtiveram um perfil similar, sugerindo que as aves na IT se alimentam das mais abundantes e menores presas ou de presas isotopicamente similares em áreas distintas.

A seleção de áreas de forrageio diferentes entre espécies que compartilham dos mesmos recursos alimentares é uma estratégia comum entre as aves simpátricas para minimizar a

competição (ASHMOLE; ASHMOLE, 1967; BOCHER et al., 2000; CORMAN et al., 2016). Observando-se estas espécies em campo, notou-se que a segregação espacial das colônias pareceu influenciar na seleção de áreas de alimentação, com *A. stolidus*, *O. fuscatus* nidificando e, possivelmente, forrageando em áreas na direção leste da IT, enquanto *S. dactylatra* constrói seus ninhos e sai para forragear na direção oeste (fig. 20). Segundo Krüger et al. (2016), *P. arminjoniana* busca preferencialmente áreas subtropicais oligotróficas na região sudoeste do oceano Atlântico para forragear durante o período reprodutivo.

Figura 20 - Localização das colônias de aves marinhas onde foram realizadas as coletas de sangue, na Ilha da Trindade. Estrelas indicam colônias e flechas indicam possíveis direções de áreas de forrageio (Obs. pessoal). *Anous stolidus* (vermelho); *Onychoprion fuscatus* (preto); *Pterodroma arminjoniana* (azul) e *Sula dactylatra* (amarelo). Adaptada de Google Earth (2018).

A partir dos dados obtidos, observou-se que *O. fuscatus* apresentou o maior intervalo de valores correspondentes à razão isotópica de nitrogênio. Um estudo realizado em um conjunto de ilhas na Oceania revelou que essa espécie, dentre as cinco espécies de grazinas avaliadas, apresentou maior amplitude na variedade de itens alimentares contemplados em sua dieta e forrageou entre 480 e 600 km de distância do seu sítio reprodutivo (SURMAN; WOOLLER, 2003). No mesmo trabalho, os autores reportaram que *A. stolidus* forrageou mais próximo de seus sítios reprodutivos, em uma distância de cerca de 180 km entre as colônias e a plataforma

continental, preferindo águas frias (LE CORRE, 2001). Os resultados encontrados no presente trabalho foram coerentes com os reportados pelos autores supra-citados.

O uso de distintas áreas de forrageio e a seleção de itens alimentares, são fatores a serem considerados também nos perfis de contaminação por POPs, já que a dieta é a principal via de contaminação das aves pelos poluentes (WHO, 1989).

4.2.2. Poluentes orgânicos persistentes

Das quatro espécies estudadas na IT, observou-se uma grande distinção nas concentrações dos POPs detectadas nos pools de *P. arminjoniana*. Para melhor visualização dos resultados, optou-se por apresentar alguns gráficos dessa espécie isolados das demais. Os resultados obtidos dos pools de sangue das aves analisadas na IT encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Concentrações medianas (ng g⁻¹) de poluentes orgânicos persistentes (POPs) detectadas em pools de sangue de aves marinhas da Ilha da Trindade.

	<i>Anous stolidus</i>	<i>Onychoprion fuscatus</i>	<i>Sula dactylatra</i>	<i>Pterodroma arminjoniana</i>
	(n _{pools} =5)	(n _{pools} =4)	(n _{pools} =9)	(n _{pools} =11)
ΣDDT	0,048 (0,037 – 0,066)	0,036 (0,014 – 0,050)	0,231 (0,133 – 0,330)	7,237 (2,619 – 17,360)
ΣHCH	0,007 (<LQM – 0,023)	<LQM (<LQM – 0,010)	0,005 (<LQM – 0,014)	<LQM
Σclordanas	<LQM	<LQM	0,009 (0 – 0,019)	0,491 (0,095 – 0,964)
HCB	0,009 (<LQM – 0,012)	<LQM (<LQM – 0,017)	0,021 (0,018 – 0,027)	0,482 (0,098 – 0,695)
Mirex	0,065 (0,042 – 0,084)	0,045 (0,035 – 0,081)	0,319 (0,143 – 0,379)	2,255 (0,676 – 5,536)
ΣPCB	0,294 (0,118 – 0,348)	0,121 (0,053 – 0,196)	1,140 (0,636 – 1,471)	24,295 (7,279 – 55,092)
ΣPBDE	0,012 (0,009 – 0,015)	<LQM (<LQM – 0,010)	0,011 (<LQM – 0,014)	0,007 (<LQM – 0,071)

Primeira linha: mediana

Segunda linha: valores mínimos e máximos observados

Obs.: <LQM indica que os valores encontrados estiveram abaixo do Limite de Quantificação do Método

Os compostos predominantes nas amostras da IT foram os PCBs [*A. stolidus* (0,118 – 0,348 ng g⁻¹); *O. fuscatus* (0,053 – 0,196 ng g⁻¹); *S. dactylatra* (0,636 – 1,471 ng g⁻¹)], Mirex [*A. stolidus* (0,042 – 0,084 ng g⁻¹); *O. fuscatus* (0,035 – 0,081 ng g⁻¹); *S. dactylatra* (0,143 – 0,379 ng g⁻¹)] e DDTs [*A. stolidus* (0,042 – 0,084 ng g⁻¹); *O. fuscatus* (0,035 – 0,081 ng g⁻¹); *S. dactylatra* (0,143 – 0,379 ng g⁻¹)]. Por fim, *P. arminjoniana* foi a única espécie da IT que apresentou um perfil diferente, com predomínio de PCBs (7,279 – 55,092 ng g⁻¹), mas com DDTs (2,619 – 17,360 ng g⁻¹) em maiores concentrações do que o Mirex (0,676 – 5,536 ng g⁻¹).

Exceto pela ausência de valores quantificáveis de HCHs, as concentrações de POPs em *P. arminjoniana* foram significativamente mais altas em relação à *A. stolidus*, *O. fuscatus* e *S. dactylatra*. As concentrações obtidas para *S. dactylatra* não foram estatisticamente diferentes de *A. stolidus*, porém, foram superiores às concentrações encontradas em *O. fuscatus* (Fig. 21).

Figura 21 – Concentrações medianas de POPs no sangue das aves da Ilha da Trindade. Devido a diferença nas escalas, os valores de *Pterodroma arminjoniana* foram apresentados isolados das demais espécies.

Pterodroma arminjoniana é a única espécie de ave migratória que se reproduz na IT. Os indivíduos analisados apresentaram concentrações medianas de POPs cerca de 1 a 2 ordens de grandeza maiores do que as demais espécies da ilha (KW, $H=38,97$, $p<0,01$).

Esse perfil pode estar relacionado com o hábito migratório da espécie que, anualmente após o período reprodutivo, desloca-se até a costa leste dos Estados Unidos, onde permanece cerca de 2 a 3 meses antes de iniciar a viagem de volta à IT (KRÜGER et al., 2016). A maior produção e utilização dos POPs, principalmente PCBs, ocorreu no Hemisfério Norte (BREIVIK et al., 2007), de modo que as concentrações observadas podem ser um indicativo de maior contaminação ou da posição trófica das presas consumidas por essas aves nas regiões onde permanecem durante o período de invernagem. Entre 2005 e 2016, Yamashita et al. (2018) analisaram a contaminação de aves marinhas nos dois hemisférios e concluíram que as aves no hemisfério norte apresentaram concentrações de POPs, especialmente PCBs e DDTs, entre 1 e 3 ordens de magnitude mais elevadas do que as aves no hemisfério sul. Tais resultados corroboram com os observados para *P. arminjoniana*, em relação as demais aves da IT.

Observando as demais espécies, os mais altos valores de POPs observados em *S. dactylatra*, especialmente quando comparados aos valores obtidos por *O. fuscatus* podem estar relacionados às diferenças isotópicas detectadas. Os representantes da família Sulidae (*S. dactylatra*) atingem a maturidade sexual, em geral, entre o terceiro e o sexto ano de vida, enquanto os representantes da família Laridae (*A. stolidus* e *O. fuscatus*) começam a reproduzir entre o segundo e terceiro ano, porém, ambas as espécies apresentam uma longevidade média próxima de 15 anos (CARBONERAS, 1992; GOCHFELD; BURGER, 1996; BURGER; GOCHFELD, 2001). Ainda que a idade exata das aves capturadas seja incerta, todos os indivíduos amostrados eram adultos em idade reprodutiva. Uma vez que esses compostos são acumulados nos tecidos, estima-se que as concentrações de POPs aumentem com a idade do indivíduo (WARHAM, 1996).

Essa condição não parece ser uma regra geral, já que alguns estudos realizados com aves marinhas não encontraram a mesma relação, reportando que outros fatores foram mais determinantes para o acúmulo dos poluentes nos tecidos como, por exemplo, as áreas utilizadas para forrageio e reprodução, reforçando as diferenças aqui observadas (BUSTNES et al., 2003).

PCBs

Os PCBs foram os POPs detectados em maiores concentrações no sangue das aves na IT, apresentando valores medianos entre uma e duas ordens de grandeza mais altos que os demais contaminantes analisados. A distribuição dos congêneres, de acordo com o grau de cloração, é influenciada principalmente pela ocorrência no local e pela dieta das aves, tal que congêneres com maior número de cloros apresentam maior potencial de biomagnificação, levando a um maior acúmulo nos tecidos dos organismos ao longo da cadeia trófica, enquanto os congêneres com menor grau de cloração, são preferencialmente metabolizados e excretados pelo organismo (NRC, 2001; CIPRO et al 2012).

Em relação ao grau de cloração dos PCBs presentes no sangue na IT, predominaram os congêneres heptaclorados (>35% dos valores médios de PCBs detectados por espécie) seguidos por penta- e hexaclorados para *A. stolidus*, *O. fuscatus* e *S. dactylatra* (Fig. 22). Esse resultado corrobora parcialmente com Dias et al. (2018) que também reportou uma maior contribuição de hexa- e heptaclorados em amostras de fígado de *S. dactylatra* no Atol das Rocas mas, ao contrário do que foi observado no presente estudo, os autores indicaram um predomínio de PCBs contendo 3 a 4 cloros para *A. stolidus* e *O. fuscatus*. Apesar de serem as mesmas espécies, é importante destacar que as diferenças na composição lipídica dos tecidos podem influenciar no grau de afinidade pelos POPs, explicando as diferenças observadas nos perfis de contaminação descritos (HENRIKSEN et al., 1998)

Figura 22 - Distribuição percentual dos PCBs no sangue das aves na Ilha da Trindade, de acordo com o grau de cloração.

Para *P. arminjoniana* houve um predomínio de congêneres hexaclorados (cerca de 41% do total) seguidos por heptaclorados (Fig. 22). Os perfis quantitativo e qualitativo para essa espécie estiveram de acordo com o observado por Dias (2015) que analisou o fígado de 3 indivíduos adultos dessa mesma espécie na IT e encontrou também uma maior presença de congêneres pesados. Novamente, as diferenças na composição das matrizes citadas dificultam a comparação direta dos valores obtidos, porém, os valores reportados pelos autores para PCBs ($\sum\text{PCB}=27,4 \text{ ng g}^{-1}$) e DDTs ($\sum\text{DDT}=10,5 \text{ ng g}^{-1}$) foram da mesma ordem de grandeza aos encontrados no presente estudo. Henriksen et al. (1998) encontraram uma correlação de mais de 70% nas concentrações de POPs entre sangue e fígado, o que traz mais uma evidência de que o sangue pode ser utilizado como uma boa matriz de análise de contaminação.

Segundo Wang et al (2015), a variação no perfil dos congêneres pode ser atribuída por diferenças nos processos metabólicos e de bioacumulação entre diferentes matrizes, como reportado por Acampora et al (2018) que contrastaram os perfis de congêneres de POPs entre penas e secreções oleosas produzidas por glândulas uropigianas em petréis da espécie *Hydrobates pelagicus* e observaram diferenças significativas.

Os congêneres de PCBs com maiores concentrações no sangue foram, para *P. arminjoniana* #153, #180 e #138; para *S. dactylatra* #180, #153 e #138; e, por fim, os congêneres #180, #101 e #110, para *O. fuscatus* e *A. stolidus* (Fig. 23).

Figura 23 - Perfis qualitativos dos congêneres de PCBs e concentração (ng g⁻¹ massa úmida) no sangue de aves marinhas, na Ilha da Trindade.

Os perfis qualitativos de *A. stolidus* e *O. fuscatus* foram bastante similares em relação aos congêneres de PCBs. Já no perfil de *S. dactylatra*, além de serem detectadas concentrações totais significativamente maiores do que as outras duas espécies, os níveis de PCB 180 estiveram uma ordem de grandeza acima (PCB 180 = 0,260 ng g⁻¹). Comparando com os dados apresentados de isótopos estáveis, reforça-se a possível influência dos diferentes hábitos

alimentares (método de captura, tamanho das presas), nos perfis qualitativos de contaminação por PCBs.

Em 2014, Bouwman et al. reportaram a predominância de PCBs penta- e hexaclorados em ovos de *A. stolidus* e *O. fuscatus*. Segundo os autores, as fêmeas poderiam favorecer o aumento do percentual de congêneres mais pesados em filhotes transferindo os compostos mais hidrofóbicos para os ovos alterando, assim, os perfis quantitativos e qualitativos em fêmeas adultas.

DDTs

Após ter sido banido, os níveis atuais detectáveis de DDTs no ambiente são caracterizados por maiores proporções dos metabólitos sobre o composto original, sendo esse último ainda presente no ambiente em níveis residuais. Na IT, o composto predominante no sangue das aves foi o metabólito *p,p'*-DDE, produto da biotransformação oxidativa do DDT, comumente encontrado em tecidos e ovos de aves predadoras de topo na cadeia trófica, dada a alta estabilidade química e persistência no ambiente (JONES; VOOGT, 1999; COLABUONO et al., 2012; CIPRO et al., 2013, DIAS et al., 2018).

A distribuição desses pesticidas no sangue das aves da IT foi comparada com o perfil encontrado por Dias et al. (2018) para fígado das mesmas espécies em outra ilha oceânica brasileira. Corroborando com esses autores, o *p,p'*-DDE representou mais de 70% das concentrações de DDTs presentes nas amostras e a concentração no sangue de *A. stolidus* (*p,p'*-DDE=0,041 ng g⁻¹) foi mais alta do que no sangue de *O. fuscatus* (*p,p'*-DDE=0,026 ng g⁻¹). A proporção desse metabólito em *S. dactylatra* foi significativamente mais alta (KW, H=12,28, p=0,002) em relação às outras duas espécies, representando 91,5% do total de DDTs detectados, o que pode ser um reflexo das variações nos processos metabólicos entre as espécies (BLUS, 2009) (Fig. 24). No presente estudo, o metabólito *p,p'*-DDD foi detectado acima do LQM, enquanto no Atol das Rocas, os autores não encontraram níveis detectáveis para nenhuma das espécies estudadas.

P. arminjoniana apresentou concentrações de DDTs cerca de 2 ordens de grandeza maiores do que *A. stolidus*, *O. fuscatus* e *S. dactylatra*. Roscales et al. (2011) encontraram perfis similares de DDTs no sangue de petréis em regiões tropicais como Cabo Verde, Canárias, Açores e Ilha da Madeira, com predomínio de *p,p'*-DDE, seguido por *p,p'*-DDT e *p,p'*-DDD.

Figura 24 - Distribuição percentual entre os DDTs e metabólitos presentes no sangue de aves marinhas na Ilha da Trindade.

A formulação do principal produto que foi comercializado como inseticida constituía-se por 77% de *p,p'*-DDT e 15% de *o,p'*-DDT (D'AMATO et al, 2002). Apesar de não estar mais em uso em diversos países, sabe-se que esse pesticida seguiu sendo aplicado, para controle de malária e leishmaniose em regiões endêmicas da Amazônia até o ano de 2008 (AZEREDO et al., 2008). No presente estudo, a maior contribuição percentual dos DDTs no sangue das aves na IT foi do metabólito *p,p'*-DDE, reforçando o caráter bioacumulativo e persistente desse pesticida, além de refletir os processos de transporte e redistribuição no ambiente marinho, não sugerindo a introdução recente do mesmo no ambiente (DIAS, 2015).

MIREX

O Mirex esteve entre os principais compostos encontrados no sangue das aves de modo que *S. dactylatra* apresentou concentrações mais altas do que *A. stolidus* e *O. fuscatus* (Fig. 21). O uso desse pesticida no combate de formigas e térmitas e como retardante de chamas se estendeu aos dois hemisférios (RITTER et al., 1995) e, ainda que nos Estados Unidos esteja em desuso desde 1978, seguiu sendo aplicado na América do Sul e Austrália até o fim dos anos 2000 (BARRA et al., 2006; DEH, 2006). Estudos realizados em aves Antárticas migratórias e residentes indicaram a presença de Mirex em grandes concentrações no sangue de petréis-gigantes-do-sul (*Macronectes giganteus*), em tecidos de skuas e, em menores quantidades, em pinguins (TANIGUCHI et al., 2009; CIPRO et al., 2013; COLABUONO et al, 2016). Os autores reportaram que as maiores concentrações de Mirex foram encontradas nas espécies que migram para baixas latitudes do hemisfério sul, o que poderia explicar os níveis encontrados na IT.

OUTROS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E PBDES

Considerados menos persistentes em aves do que outros contaminantes, os ciclohexanos (HCHs) foram detectados em níveis muito baixos no sangue e não diferiram entre as espécies. Em *O. fuscatus* não foram detectados HCHs acima do LQM (Fig. 25) e a ausência de níveis significativos desse grupo de compostos pode indicar que não houve uso recente em áreas próximas à IT, dada a volatilidade e rápida degradação dos HCHs em áreas tropicais (MOISEY et al., 2001; PANDIT et al., 2001). Os HCHs, especialmente o lindano, são metabolizados e excretados rapidamente pelo organismo das aves, o que não lhes confere um grande potencial de acumulação nos tecidos (BLUS et al, 1984).

Segundo modelos de transporte e atmosférico citados por Wania e Mackay (1996), gradientes de temperatura e concentração, são responsáveis pela deposição dos POPs em regiões mais frias. Ainda que as maiores concentrações de pesticidas tenham sido detectadas na região do Ártico, na região Antártica esses compostos têm sido mais encontrados em organismos de baixo nível trófico que, em geral, alimentam-se de krill (CORSOLINI et al, 2006; 2011; TANIGUCHI et al., 2009)

Figura 25 - Concentrações medianas (ng g⁻¹ massa úmida) de ciclohexanos (HCHs) e hexaclorobenzeno (HCB) em sangue de aves marinhas na Ilha da Trindade.

O hexaclorobenzeno (HCB) foi bastante empregado devido à sua atividade fungicida e uso industrial. Assim como os HCHs, o HCB apresenta relativa volatilidade e, apesar de ser transportado a longas distâncias desde a fonte, não tem grande potencial de bioacumulação nos oceanos tropicais (TANABE et al, 1998). Mesmo presente em baixas concentrações no sangue

das aves, *S. dactylatra* apresentou valores medianos mais altos que *A. stolidus* e *O. fuscatus* (Fig. 19). Segundo estudos prévios, altas concentrações desse composto são mais facilmente encontradas nas regiões polares, por influência do processo de destilação global (CIPRO et al., 2012; COLABUONO et al., 2012).

Em relação aos PBDEs, os congêneres tetra-, penta- e hexabromados (Σ PBDEs entre 0,01 e 0,06 ng g⁻¹) foram observados no sangue das aves da IT (Fig. 26). Destaca-se a heterogeneidade na distribuição dos PBDEs entre as aves, já que não houve um congênere comum às três espécies. Na IT os congêneres detectados no sangue foram PBDE 47, 100 e 153, amplamente reportados em estudos com aves, por constituírem as principais misturas técnicas comerciais na década de 80 (WENNING et al, 2009)

Figura 26 - Níveis relativos de PBDEs (%) em função do grau de bromação em aves marinhas na Ilha da Trindade.

4.1.3. *Pterodroma arminjoniana*

P. arminjoniana alimenta-se preferencialmente de lulas da família Ommastrephidae capturadas durante a noite, enquanto as demais aves da IT alimentam-se de pequenas lulas e de peixes (KRÜGER et al, 2016; LEAL et al., 2017). Reiterando os resultados obtidos através das razões isotópicas de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) indicando ausência de diferenças na posição trófica das aves na IT (KW, $H=7,61$, $p=0,054$) (Fig. 15 e Fig. 16), reforça-se que a migração de *P. arminjoniana* seja o principal fator responsável pela diferença nos níveis de contaminação dessa espécie em relação as demais.

Após a realização dos testes de sexagem em sangue, foi possível identificar o sexo dos indivíduos que constituíram os pools analisados. Dos 11 pools de sangue de *P. arminjoniana*,

7 foram formados por sangues de um indivíduo macho e uma fêmea, enquanto outros 4 pools foram formados apenas por machos. Observando-se os resultados dos principais compostos detectados na espécie, os pools constituídos apenas por indivíduos machos apresentaram, em média, concentrações ligeiramente mais baixas de POPs do que os pools que continham machos e fêmeas (Fig. 27)

Figura 27– Distribuição dos POPs nos 11 pools de sangue de *Pterodroma arminjoniana*, na Ilha da Trindade. (a) As letras indicam o sexo dos indivíduos que formaram os pools, sendo casais (C) ou machos (M).

Em relação à massa (g) média dos indivíduos que formaram os pools, houve uma correlação negativa significativa com as concentrações de PCBs, DDTs e Mirex (Tab. 17).

Tabela 17 – Matriz de correlação de Pearson entre as concentrações dos principais POPs detectados em *Pterodroma arminjoniana* e a massa (g) média dos indivíduos que constituíram os pools.

	Σ PCB	Σ DDTs	Mirex	Massa média
Σ PCB	1,00	-	-	-
Σ DDTs	0,87	1,00	-	-
Mirex	0,89	0,78	1,00	-
Massa média	-0,94	-0,84	-0,84	1,00

Resultados significativos ($p < 0,05$) apresentados em negrito.

Indivíduos menos pesados apresentaram concentrações significativamente mais altas desses compostos do que indivíduos com massas maiores (Fig. 28). Essas relações reforçam a ideia já citada, de que a mobilização de reservas de lipídios ao longo do ciclo reprodutivo de algumas aves, é responsável pela redistribuição dos compostos através dos tecidos (BUSTNES et al, 2010).

Figura 28 – Relação entre a massa média (g) dos indivíduos de *Pterodroma arminjoniana* que constituíram os pools e as concentrações (ng g⁻¹) dos principais POPs detectados no sangue.

Essas relações não foram observadas para as outras espécies, como *S. dactylatra* e *A. stolidus*, onde sexo e peso dos indivíduos não demonstraram ter relação com os níveis de contaminação (Fig 29 e Fig. 30).

Figura 29 – Distribuição dos POPs nos pools de sangue de *Sula dactylatra*, na Ilha da Trindade. As letras indicam o sexo dos indivíduos que formaram os pools, sendo casais (C), fêmeas (F) ou machos (M). Os números indicam o peso médio (g) dos indivíduos.

Figura 30 – Distribuição dos POPs nos pools de sangue de *Anous stolidus*, na Ilha da Trindade. As letras indicam o sexo dos indivíduos que formaram os pools, sendo casais (C), fêmeas (F) ou machos (M). Os números indicam o peso médio (g) dos indivíduos.

Nos anos de 2013 e 2014, foi possível recapturar um macho e uma fêmea adultos durante a temporada reprodutiva. A partir do sangue coletado dessas aves, foram feitos dois pools do casal em anos diferentes, com o objetivo de verificar se houveram variações interanuais nas concentrações dos POPs e, se as mesmas poderiam ser detectadas através dessa metodologia.

Os resultados obtidos através da análise de POPs nestes dois pools indicaram que em 2014 houve uma ligeira diferença nos níveis de contaminantes no sangue destes indivíduos em relação ao que foi observado em 2013 ($W=21$, $p=0,03$) (Fig. 31). Estas variações podem ser um reflexo do efeito “steady state”, no qual o organismo tende a redistribuir os contaminantes através dos tecidos buscando um equilíbrio (BUSTNES et al., 2003). Por outro lado, a diferença observada pode estar relacionada às condições de saúde das aves, que influenciam significativamente na mobilização de lipídios e transporte de contaminantes no organismo.

Figura 31 – Concentrações (ng g⁻¹) de POPs em um pool de dois indivíduos de *Pterodroma arminjoniana*, amostrados em 2013 e 2014.

Apesar de necessidade de maiores informações para indicar com precisão as causas das diferenças observadas, esses resultados destacam a importância da realização de uma série temporal para monitorar os contaminantes nos indivíduos, medida relevante para avaliar os padrões de contaminação em áreas remotas. Em relação ao perfil dos DDTs, observou-se uma diminuição percentual de DDT original no sangue dos indivíduos em 2014 e consequente aumento do metabólito *p,p'*-DDD (Fig. 32).

Figura 32 - Perfil de distribuição de DDTs e metabólitos em pools de sangue de indivíduos machos de *Pterodroma arminjoniana*, recapturados em 2 anos consecutivos na Ilha da Trindade.

4.3. POPs EM ILHAS OCEÂNICAS

Dos 75 compostos analisados, 63 foram detectados no sangue das aves do ASPSP e da IT, no ano de 2017 (Anexo S1- S7). Comparando os dois locais de estudo e excluindo os dados de *P. arminjoniana*, as concentrações dos POPs detectadas para as aves dos gêneros Anous (*A. stolidus* e *A. minutus*) e Sula (*S. dactylatra* e *S. leucogaster*) não apresentaram diferenças significativas (MW=169,5; $p=0,41$) (Fig. 33).

Figura 33 - Concentrações medianas (ng g⁻¹) de poluentes orgânicos persistentes (POPs) encontradas no sangue de aves marinhas do Arquipélago de São Pedro e São Paulo (ASPSP) e da Ilha da Trindade (IT).

Em geral, os compostos predominantes nos perfis de contaminação foram os PCBs, destacando-se os congêneres 138, 153 e 180. Somente 3 PCBs não foram detectados acima do LQM em nenhuma das espécies em estudo, sendo eles os congêneres 8, 18 e 123. Os perfis de distribuição dos PCBs predominantes estão de acordo com a distribuição citada por Wania e Mackay (1996) para latitudes medianas.

Os pesticidas organoclorados predominantes foram os compostos do grupo dos DDTs e o Mirex. Em relação aos PBDEs, em 65% dos pools de sangue foi possível observar concentrações acima do LQM, sendo o congênere 47 o mais representativo, aparecendo em cinco das seis espécies em estudo.

O sangue das aves do gênero Anous dos dois locais de estudo não apresentaram diferenças significativas nas concentrações de POPs detectadas (KW=2,42; $p=0,29$) (Fig. 34). Esse resultado poderia sugerir tanto as similaridades na dieta destas aves quanto a influência do transporte atmosférico dos POPs para essas áreas.

Figura 34 – Concentrações medianas de POPs (ng g⁻¹) em sangue de aves marinhas do gênero *Anous*, no Arquipélago de São Pedro e São Paulo (A) e na Ilha da Trindade (T).

O mesmo foi observado para aves do gênero *Sula* (Fig. 35), que não mostraram diferenças consistentes nas concentrações de POPs entre a IT e o ASPSP (MW=2287; $p>0,05$).

Figura 35 – Concentrações medianas de POPs (ng g⁻¹) em sangue de aves marinhas do gênero *Sula*, na Ilha da Trindade (*S. dactylatra*) e no Arquipélago de São Pedro e São Paulo (*Sula leucogaster*).

Algumas considerações acerca dos resultados obtidos podem trazer importantes contribuições no panorama de contaminação das ilhas oceânicas brasileiras. As maiores concentrações de PCBs totais foram encontrados em aves migratórias como a *Pterodroma arminjoniana* de IT, característica muito importante a ser considerada na diferença dos conteúdos dos POPs encontrados no sangue das aves estudadas.

Já em relação ao perfil qualitativo, houve uma maior contribuição dos congêneres mais clorados de PCBs nas aves da IT do que no ASPSP, em concordância com os trabalhos citados anteriormente.

Por não haver estudos prévios realizados nesses locais utilizando o sangue como matriz, não foi possível avaliar no presente trabalho se os níveis de contaminantes vêm diminuindo ao longo dos anos, porém, os dados apresentados aqui podem servir como linhas de base para monitoramentos futuros da contaminação por POPs em matrizes não-destrutivas. Um fato interessante é que apesar de se tratarem de matrizes diferentes, os valores de DDTs e PCBs reportados no fígado (DIAS, 2015) e no sangue (presente estudo) de *P. arminjoniana* foram similares.

5. CONCLUSÃO

Os principais POPs detectados no sangue de aves marinhas do ASPSP e da IT e foram os PCBs seguidos pelos DDTs e Mirex para a maioria das espécies.

Em relação às espécies não-migrantes (*A. stolidus*, *O. fuscatus* e *S. dactylatra*), analisadas na IT, *P. arminjoniana* apresentou concentrações de POPs entre 1 e 2 ordens de magnitude maiores. Portanto, a migração foi indicada como principal fator responsável pelas altas concentrações relativas de POPs em *P. arminjoniana* que, após o período reprodutivo, migram para o Hemisfério Norte onde permanecem durante a época de invernagem.

Apesar do processo de transferência de parte da carga de contaminantes das fêmeas, durante a postura dos ovos, o sexo dos indivíduos não influenciou diretamente nos níveis de POPs observados, exceto para *P. arminjoniana*, onde pools contendo machos e fêmeas apresentaram concentrações mais elevadas de POPs do que os pools constituídos apenas por machos e para *S. leucogaster*, que apresenta dimorfismo sexual invertido e diferentes hábitos alimentares que podem ter influenciado nas maiores concentrações de POPs encontradas no sangue das fêmeas. Para as demais espécies, tais relações não foram claramente observadas.

A condição corporal dos indivíduos (massa – g) apresentou uma significativa correlação negativa com as concentrações dos POPs mais presentes em *P. arminjoniana*, porém esta relação não foi observada em *S. dactylatra*. O comportamento alimentar das espécies analisadas (modo de captura, seleção de áreas de forrageio, tipo e tamanho de presas), representado neste estudo pelas razões isotópicas de carbono e de nitrogênio, pareceu influenciar nos perfis de contaminação das aves analisadas, já que variações na posição trófica dos indivíduos e na seleção de áreas de alimentação acompanharam as diferenças observadas nas concentrações de POPs no sangue entre as espécies.

No geral, as concentrações de POPs nas duas ilhas oceânicas apresentaram valores baixos e similares sugerindo a via atmosférica como principal mecanismo de transporte desses contaminantes para essas regiões.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ressalta-se que os resultados obtidos no presente estudo foram os primeiros a serem realizados analisando POPs em aves marinhas vivas, no Arquipélago de São Pedro e São Paulo e na Ilha da Trindade, o que traz como principais vantagens da análise em sangue, o aumento do número amostral e a possibilidade de monitoramento em longo-prazo.

Com a recente criação das Unidades de Conservação Marinhas e a relevância de espécies importantes dependendo desses locais, como o petrel-de-Trindade, é fundamental que o monitoramento de poluentes seja mantido em discussão, especialmente na fase de elaboração do plano de manejo das UCs, onde dados como os aqui apresentados podem contribuir com o conhecimento do status atual de conservação das espécies no local e direcionar futuras tomadas de decisão na gestão para os próximos anos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACAMPORA, H. et al. 2018. Contrasting congener profiles for persistent organic pollutants and PAH monitoring in European storm petrels (*Hydrobates pelagicus*) breeding in Ireland: a preen oil versus feathers approach. **Environmental Science and Pollution Research** 25:16933–16944.
- AINLEY, D.C.; BOEKELHEIDE, R.J. 1990 Seabirds of the Farallon Islands. Stanford University Press, Stanford, CA. *in*: SCHREIBER, E.A.; BURGER, J. **Biology of Marine Birds**. CRC Press, 2002. p. 1-15.
- ALAVA, J.J et al. 2011 DDT Strikes Back: Galapagos Sea Lions Face Increasing Health Risks. **AMBIO** 40:425–430. DOI 10.1007/s13280-011-0136-6
- ALHARBI, O.M.L. et al. 2018. Health and environmental effects of persistent organic pollutants. **Journal of Molecular Liquids** 263, 442–453
- ALVES, R. J. V. 1998. **Ilha da Trindade e Martim Vaz: um ensaio geobotânico**. Rio de Janeiro: Serviço de Documentação da Marinha, 144 p.
- ANTAS, P. T. Z. 1991. Status and conservation of seabirds breeding in Brazilian waters. In: CROXALL, J. P. **Seabirds status and conservation**: a supplement. Cambridge: International Council for Bird Preservation, Technical Publication, p. 141-158.
- ARAUJO, M.; CINTRA, M. 2009. Modelagem matemática da circulação oceânica na região equatorial. In: Hazin FHV (ed) **O Arquipélago de São Pedro e São Paulo: 10 anos de estação científica**. SECIRM, Brasília, p. 106–113.
- ASHMOLE, N. P. 1968. Body size, prey size, and ecological segregation in five sympatric tropical terns (Aves: Laridae). **Syst. Zool.** 17: 292–304.
- ASHMOLE, N. P.; ASHMOLE, M. J. E. 1967. Comparative feeding ecology of seabirds of a tropical oceanic island. **Bull Peabody Mus Nat Hist** 24:1–131.
- ASHMOLE, N. P.; ASHMOLE, M. J. 1968. The use of food samples from seabirds in the study of seasonal variation in the surface fauna of tropical areas. **Pacific Science**, v. 22, p. 1-10.
- [ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 1996. **The Toxicology of Polychlorinated Biphenyls**. Rep. no. 306-88-0608. Atlanta, GA: ATSDR.
- [ATSDR] Agency for Toxic Substances and Diseases registry. 2000. Division of Toxicology Information Branch. **Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs)**. Atlanta.
- [ATSDR] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2002. **Toxicological profile for DDT, DDE, DDD**, 403. Atlanta, Georgia: Division of Toxicology/Toxicology Information Branch, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- AZEREDO, A. et al. 2008. DDT and its metabolites in breast milk from the Madeira River basin in the Amazon, Brazil. **Chemosphere** 73: S246–S251.

- AZEVEDO-JUNIOR, S. M. 1992. **Observação de aves oceânicas e limícolas na Reserva Biológica do Atol das Rocas**. Cadernos Ômega da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Série Ciências Aquáticas, n. 3, p. 49-58.
- BARBOSA FILHO, R. C.; VOOREN, C. M. 2009. Monitoramento da avifauna. In: VIANA, D. de L. et al. **O Arquipélago de São Pedro e São Paulo: 10 anos de Estação Científica**. Brasília: SECIRM, p. 260-268.
- BARRA, R. et al. 2006. Persistent Organic Pollutants (POPs) in Eastern and Western South American Countries. **Reviews of Environmental Contamination & Toxicology**, n. 185, p. 1–33.
- BEARHOP, S. et al. 2000. **Influence of lipid and uric acid upon $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of avian blood**: Implications for trophic studies. *The Auk*, v. 117, n. 2, p. 504–507.
- BEARHOP, S. et al. 2002. Factors that influence assimilation rates and fractionation nitrogen and carbon stable isotopes in avian blood and feathers. **Physiological and Biochemical Zoology**, v. 75, n. 5, p. 451-458.
- BERNHOF, A.; SKAARE, J. U. 1994. Levels of selected individual polychlorinated biphenyls in different tissues of harbour seals (*Phoca vitulina*) from the southern coast of Norway. **Environ. Pollut.**, 86, 99-107.
- BIRDLIFE INTERNATIONAL *Anous stolidus*. The IUCN Red List of Threatened Species 2016: e.T22694794A93468818. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2016-3.RLTS.T22694794A93468818.en>. Acesso em 19 Jun 2018.
- BIRDLIFE INTERNATIONAL *Pterodroma arminjoniana*. The IUCN Red List of Threatened Species 2016: e.T22698005A93653761. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2016-3.RLTS.T22698005A93653761.en>. Acesso em 19 Jun. 2018.
- BIRDLIFE INTERNATIONAL *Sula dactylatra*. The IUCN Red List of Threatened Species 2016:e.T22736173A95232408. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2016-3.RLTS.T22736173A95232408.en>. Acesso em 19 Jun. 2018
- BIRDLIFE INTERNATIONAL *Anous minutus* The IUCN Red List of Threatened Species 2017: e.T22694799A111832693. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2017-1.RLTS.T22694799A111832693.en>. Acesso em 19 Jun. 2018.
- BIRDLIFE INTERNATIONAL, *Onychoprion fuscatus* (amended version of 2016 assessment). The IUCN Red List of Threatened Species 2017: e.T22694740A110635097. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2017-1.RLTS.T22694740A110635097.en>. Acesso em 19 Jun. 2018.
- BIRDLIFE INTERNATIONAL *Sula leucogaster* (amended version of 2016 assessment). The IUCN Red List of Threatened Species 2017: e.T22696698A111794509. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2017-1.RLTS.T22696698A111794509.en>. Acesso em 19 June 2018.

- BLUS, L. J. et al. 1984. Effects of heptachlor- and lindane-treated seed on Canada geese. *J. Wildl. Manage.* 48:1097–1111.
- BLUS, L. J. 2009. DDT, DDD, and DDE in Birds. In: BEYER W. N.; MEADOR, J.P. **Environmental Contaminants in Biota** – Interpreting Tissue Concentrations. CRC Press. 732p.
- BOCHER, P.; CHEREL, Y.; HOBSON, K.A. 2000. Complete trophic segregation between South Georgian and common diving petrels during breeding at Iles Kerguelen. **Mar Ecol Prog Ser** 208:249–264.
- BONATTI E. 1978. Vertical tectonism in oceanic fracture zones. **Earth Planet. Sci. Lett.**, 37: 369-379.
- BORGA, K.; GABRIELSEN, G.W.; SKAARE, J.U. 2001. Biomagnification of organochlorines along a Barents Sea food chain. **Envir. Pollution**, 113, 187-198.
- BOTH, R.; FREITAS, T.O. 2001. Dieta de *Sula leucogaster*, *Anous stolidus* e *A. minutus* no Arquipélago de São Pedro e São Paulo. In: **Ornitologia e Conservação: da Ciência às Estratégias**. (Eds. J. L.B. Albuquerque, J. F. Candido Jr., F. C. Straube e A. L. Roos). Unisul: 313 – 326.
- BOTH, R.; FREITAS, T. R. O. 2004. Aves marinhas no arquipélago de São Pedro e São Paulo. In: BRANCO, J. O. **Aves marinhas e insulares brasileiras: bioecologia e conservação**. Itajaí: Univali, p. 193-212.
- BOUWMAN, H. et al. 2012. First report of chlorinated and brominated hydrocarbon pollutants in marine bird eggs from an oceanic Indian Ocean island. *Environmental Research* 118, 53–64.
- BRANCO, J. O. 2004. Aves marinhas das Ilhas de Santa Catarina. p.15-36 in **Aves marinhas e insulares brasileiras: bioecologia e conservação** (Organizado por Joaquim Olinto Branco). Editora da UNIVALI, Itajaí, SC.
- BRASIL. **Portaria Interministerial** n.19 de 29 de janeiro de 1981. Disponível em: <http://www.ipef.br/legislacao/bdlegislacao/> Acesso em: 28 nov. 2018. Online.
- BRASIL. Decreto-lei nº 5472, de 20 de junho de 2005. Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001. **Diário Oficial da União** - Seção 1 - 21/6/2005, Página 7 (Publicação Original). Disponível em: http://www.mma.gov.br/estruturas/smcq_seguranca/_arquivos/conveno_de_estocolmo___pops.pdf. Acesso em Nov.2018.
- BRASIL. DECRETO Nº 9.312, DE 19 DE MARÇO DE 2018. Cria a Área de Proteção Ambiental do Arquipélago de Trindade e Martim Vaz e o Monumento Natural das Ilhas de Trindade e Martim Vaz e do Monte Columbia. **Diário Oficial da União** - Seção 1 - 20/3/2018, Pag. 1 (Publicação Original). Disponível em: <https://legis.senado.leg.br/legislacao/ListaTextoSigen.action?norma=26375818&id=26375825&idBinario=26375829>. Acesso Nov. 2018.
- _____. DECRETO Nº 9.313, DE 19 DE MARÇO DE 2018. Cria a Área de Proteção Ambiental do Arquipélago de São Pedro e São Paulo e o Monumento Natural do Arquipélago de São Pedro e São Paulo. **Diário Oficial da União** – 20/03/2018, p.3, col.1

- (Publicação original). Disponível em: <https://legis.senado.leg.br/legislacao/ListaTextoSigen.action?norma=26375875&id=26375882&idBinario=26375886>. Acesso em Nov.2018.
- BREIVIK et al. 2007. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach: 3. An update. **Sci. Total Environ.**, 377 (2007), pp. 296-307.
- BURGER, J.; GOCHFELD, M. 2001. Effects of chemicals and pollutants on seabirds. Pp 485-525 In Schreiber, EA & Burger J, eds. **Biology of marine birds**. CRC Press, Boca Raton.
- BUSTNES, J.O. et al. 2001. Whole blood concentrations of organochlorines as a dose metric for studies of the Glaucous Gull (*Larus hyperboreus*). **Environmental Toxicology and Chemistry**, Vol. 20, No. 5, pp. 1046–1052.
- BUSTNES, J.O. et al. 2003. Age and accumulation of persistent organochlorines: a study of arctic-breeding glaucous gulls (*Larus hyperboreus*). **Environmental Toxicology and Chemistry**, Vol. 22, No. 9, pp. 2173–2179, 2003
- BUSTNES, J.O. et al. 2010. Strongly increasing blood concentrations of lipid-soluble organochlorines in high arctic common eiders during incubation fast. **Chemosphere** 79 (2010) 320–325
- BUSTNES *et al.*, 2015. Multiple stressors in a top predator seabird: potential ecological consequences of environmental contaminants, population health and breeding conditions **PLoS One**, 10 (7) (2015), Article e0131769
- CAMPOS, T. F. da C. et al. 2009. Posição ímpar do Arquipélago de São Pedro e São Paulo na diversidade geológica da Terra. In: VIANA, D. de L. et al. **O Arquipélago de São Pedro e São Paulo: 10 anos de Estação Científica/ Brasília: SECIRM, 2009. p. 54-63.**
- CARBONERAS, C. 1992. Family Sulidae (gannets and boobies). pp. 312–325 in del Hoyo, J., A. Elliott, & J. Sargatal (eds.). **Handbook of the birds of the world**. Volume 1: Ostrich to ducks. Lynx Edicions, Barcelona.
- CARRAVIERI et al. 2014. Wandering Albatrosses Document Latitudinal Variations in the Transfer of Persistent Organic Pollutants and Mercury to Southern Ocean Predators. **Environ. Sci. Technol.** 2014, 48, 14746–14755.
- CARSON, R. 2010. **Primavera silenciosa**. São Paulo. Gaia. 328p. p.16.
- CARTER, J.; BARWICK, V. 2011. **Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry**. FIRMS, 2011. 41 p.
- CIPRO, C.V.Z. et al. 2012. Persistent organic pollutants and stable isotopes in pinnipeds from King George Island, Antarctica. **Marine Pollution Bulletin** 64: 2650–2655
- CIPRO, C.V.Z. et al. 2013. Persistent organic pollutants in bird, fish and invertebrate samples from King George Island, Antarctica. **Antarctic Science** 25: 545–552.
- CLARK, R.B. 2001. **Marine Pollution**, fifth ed. Oxford University Press, p. 172.

- COLABUONO, F.I.; TANIGUCHI, S.; MONTONE, R.C. 2012. Organochlorine contaminants in albatrosses and petrels during migration in South Atlantic Ocean. **Chemosphere** 86 (2012) 701–708
- COLABUONO, F.I.; TANIGUCHI, S.; MONTONE, R.C. 2016. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in plastics ingested by seabirds. **Marine Pollution Bulletin** 60 (2010) 630–634
- COMANDO DO 1º DISTRITO NAVAL. 2017. **Posto Oceanográfico Ilha da Trindade**. Disponível em: <<http://www.com1dn.mar.mil.br/index.php?page=poit>>. Acesso em Jul.2018
- CORMAN, A.M. 2016. Varying foraging patterns in response to competition? A multicolony approach in a generalist seabird. **Ecology and Evolution** 2016; 6(4): 974–986.
- CORSOLINI, S. et al. 2006. Occurrence of organochlorine pesticides (OCPs) and their enantiomeric signatures, and concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Adélie penguin food web, Antarctica. **Environ. Pollut.**, 140 (2006), pp. 371-382
- CORSOLINI, S. et al. 2011. Chlorinated biphenyls and pesticides in migrating and resident seabirds from East and West Antarctica. **Environment International**, 37, 1329–1335
- COSTA, L.G. et al. 2008. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants: environmental contamination, human body burden and potential adverse health effects. **Acta Biomed**. 2008; 79:172–183
- COURTNEY, K.D. 1979. Hexachlorobenzene (HCB): A review. **Environmental Research**. 1979. v.20(2), 225-266. [https://doi.org/10.1016/0013-9351\(79\)90001-X](https://doi.org/10.1016/0013-9351(79)90001-X)
- CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; MARCHI, M. R. R. 2008. Desenvolvimento e aplicação de método GC-MS/MS para análise simultânea de 17 HPAs em material particulado atmosférico. **Ecl. Quím.**, São Paulo, 33(4): 69-78, 2008
- CROXALL, J. P. et al. 2012. Seabird conservation status, threats and priority actions: a global assessment. **Bird Conservation International** 22: 1–34
- CUNHA, L. S. T. et al. 2012. Evaluation of the possible adverse effects of legacy persistent organic pollutants (POPs) on the brown booby (*Sula leucogaster*) along the Brazilian coast. **Chemosphere**, 87 (2012), pp. 1039-1044
- D'AMATO, C.; TORRES, J.P.M.; MALM, O. 2002. DDT (Dicloro-difenil-tricloroetano): Toxicidade e contaminação ambiental – uma revisão. **Quim. Nova**, Vol. 25, No. 6, 995-1002, 2002.
- DANSE, I. R. et al. 1997. Position paper of the American Council on Science and Health: Public health concerns about environmental polychlorinated biphenyls (PCBs). **Toxicol. Environ. Safety**, 38, pp. 71-84
- DARNERUD, P.O. et al. 2001. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. **Environ Health Perspect.** 2001;109(suppl 1):49–68.
- DE WIT, C.A. 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. **Chemosphere**. 2002; 46:583–624. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11999784>. Acesso em Jun. 2018

- [DEH] Department of the Environment and Heritage 2006. **Stockholm Convention of Persistent Organic Pollutants**: Australia's National Implementation Plan. Disponível em <<http://www.environment.gov.au/system/files/pages/8b9d215a-de3a-4bfd-8053-65db6c9675c5/files/stockholm-nip.pdf>> Acessado em 28.Nov.2018.
- DEL HOYO, J. et al. 1996. **Handbook of the Birds of the World**. Vol. 3. Hoatzin to Auks. Lynx Edicions, Barcelona.
- DIAS, P.S. **Poluentes Orgânicos Persistentes na biota marinha do Arquipélago de São Pedro e São Paulo**. 2010. 79 f. Tese (Mestrado em Ciências) – Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- DIAS, P.S. et al. 2013 Persistent organic pollutants in marine biota of São Pedro and São Paulo Archipelago, Brazil. **Marine Pollution Bulletin** 74 (2013) 435–440
- DIAS, P. S. **Poluentes Orgânicos Persistentes e Isótopos Estáveis em Aves Marinhas de Ilhas Oceânicas Brasileiras**. 2015. 126 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- DIAS, P.S. et al. 2018 Persistent Organic Pollutants and Stable Isotopes in Seabirds of the Rocas Atoll, Equatorial Atlantic, Brazil. **Marine Ornithology** 46: 139–148.
- EISLER, R. 1990. **Chlordane Hazards to Fish, Wildlife and Invertebrates**: A Synoptic Review. Biological Report 85 (1-21) Contaminant Hazard Reviews Report 21. Fish and Wildlife Service, Department of the Interior, US, 1990.
- ENGLISH, K. et al. 2016. BDE-209 in the Australian Environment: Desktop review. **Journal of Hazardous Materials**, 320, 194-203.
- ERICKSON, M.D. 1986. **Analytical Chemistry of PCBs**. p.1-53. Butterworth Publishers. Stoneham, Massachusetts.
- ERWIN, C.A.; CONGDON, B.C. 2007. Day-to-day variation in sea-surface temperature reduces sooty tern *Sterna fuscata* foraging success on the Great Barrier Reef, Australia. **Mar Ecol Prog Ser**. Vol. 331: 255–266, 2007
- FÄNGSTRÖM *et al.* 2005. Polybrominated diphenyl ethers and traditional organochlorine pollutants in fulmars (*Fulmarus glacialis*) from the Faroe Islands. **Chemosphere** 60, 836–843
- FARIA, A.L.A. et al. 2012 The bryophytes of Trindade Island, South Atlantic, Brazil. **Acta Bot. Bras.** vol.26, n.4, pp. 785-795.
- FONSECA, G. A. B. da; MITTERMEIER, R. A.; MITTERMEIER, C. G. 2006 – **Conservation of island biodiversity** – importance, challenges and opportunities. Center for Applied Biodiversity Sciences, Conservation International, 16 p., Washington, DC, USA.
- FONSECA-NETO, F. P. 2004. Aves marinhas da ilha Trindade. In: BRANCO, J. O. **Aves marinhas insulares brasileiras**: bioecologia e conservação. Itajaí: Univali, 2004. p. 119-146.

- FORERO, M. G.; HOBSON, K. A. 2003. Using stable isotopes of nitrogen and carbon to study seabird ecology: applications in the Mediterranean seabird community. **Scientia Marina**. v. 67, n. 2, p. 23-32, 2003
- FREIRE, A. *et al.*, 2009. A vida do caranguejo *Grapsus grapsus*. In book: **O Arquipélago de São Pedro e São Paulo: 10 anos de Estação Científica**. Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar (SECIRM), Fábio Hissa Vieira Hazin, pp.194-203.
- FURNESS, R. W.; CAMPHUYSEN, C. J. 1997. Seabirds as monitors of the marine environment. **ICES Journal of Marine Science**. v. 54, p. 726–737.
- GBRMPA (Great Barrier Reef Marine Park Authority). 1997. **Guidelines for managing visitation to seabird breeding islands**. Townsville: GBRMPA, 1997.
- GOCHFELD, M.; BURGER, J. 1996. Family Sternidae (terns), p. 572-623. In: J. del Hoyo; A. Elliot & J. Sargatal (Eds). **Handbook of the birds of the world**. Barcelona, Lynx Edicions, vol. 3, 821p.
- GOERICKE, R.; FRY, B. 1994. Variations of marine plankton $\delta^{13}\text{C}$ with latitude, temperature, and dissolved CO_2 in the world ocean. **Global Biogeochemical Cycles**. v. 8, n. 1, p. 85-90, mar. 1994.
- GONZÁLEZ-SOLÍS, J.; SANPERA, C.; RUIZ, X. 2002. Metals as bioindicators of geographic and trophic segregation in giant petrels *Macronectes* spp. **Mar. Ecol. Prog. Ser.** 244, 257–264
- GOUTTE, A. *et al.* 2015. Survival rate and breeding outputs in a high Arctic seabird exposed to legacy persistent organic pollutants and mercury. **Environ. Pollut.**, 200 (2015), pp. 1-9.
- GRAHAM, B. S. *et al.* 2010. Using isoscapes to trace the movements and foraging behavior of top predators in oceanic ecosystems. In: WEST, J. B. *et al.* **Isoscapes: Understanding Movement, Pattern, and Process on Earth Through Isotope Mapping**, 1.ed. Londres: Springer 2010. p. 299-318.
- GREGORY, R. D.; van STRIEN, A. 2010. Wild bird indicators: using composite population trends of birds as measures of environmental health. **Ornithological Science**. v. 9, n. 1, p. 3-22. 2010.
- GUZZO, M.M. *et al.* 2014. Persistent organic pollutant concentrations in fledglings of two arctic seabird species. **Environmental Pollution** 184 (2014) 414-418
- HALE, R.C. *et al.* 2003. Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the North American environment. **Environ Int.** 2003; 29:771–779.
- HAMMER, Ø., HARPER, D.A.T., RYAN, P.D. 2001. PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. **Palaeontologia Electronica** 4(1): 9pp
- HARRISON, P. 1983. *Seabirds: An Identification Guide*. Houghton Mifflin, Boston. 448 pp.
- HARRISON, C. S.; SEKI, M. P. 1987. Trophic relationships among tropical seabirds at Hawaiian Islands. In: CROXALL, J. P. **Seabirds feeding ecology and role in marine ecosystems**. v. 13, 1987. p. 305-324.

- HARVEY, G.R.; STEINHAUER, W.G. 1973. Atmospheric transport of polychlorobiphenyls to the North Atlantic. **Atmos. Environ.** 8, 777–782.
- HENRIKSEN, E.O.; GABRIELSEN, G.W.; SKAARE, J.U. 1996. Levels and congener pattern of polychlorinated biphenyls in kittiwakes (*Rissa tridactyla*), in relation to mobilization of body-lipids associated with reproduction. **Envir. Pollution**, 92, 27-37.
- HENRIKSEN, E.O.; GABRIELSEN, G.W.; SKAARE, J.U. 1998. Validation of the use of blood samples to assess tissue concentrations of organochlorines in glaucous gull *Larus hyperboreus*. **Chemosphere**. 37:2627–2643.
- HESKETT, M. et al. 2012. Measurement of persistent organic pollutants (POPs) in plastic resin pellets from remote islands: Toward establishment of background concentrations for International Pellet Watch. **Marine Pollution Bulletin** 64 (2012) 445–448.
- HIGGINS, P.J.; DAVIES, S.F.F.F. 1996. **Handbook of Australian, New Zealand, & Antarctic Birds**. Vol. 3. Oxford University Press, Oxford.
- [ICMBio] Instituto Chico Mendes de conservação da Biodiversidade. 2018 **Brasil cria quatro novas unidades marinhas**. Disponível em: <http://www.icmbio.gov.br/portal/ultimas-noticias/20-geral/9509-brasil-cria-quatro-novas-unidades-marinhas>. Acesso em Set.2018.
- [INMETRO] Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. 2011. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Documento de caráter orientativo. DOQ-CGCRE-008 – Revisão 04.
- ISLAM, M.D.; TANAKA, M. 2004. Impact of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis, **Mar. Pollut. Bull.**, 48: 624-649.
- IVAR DO SUL, J.; COSTA, M.F.; FILLMANN, G. 2014. Microplastics in the pelagic environment around oceanic islands of the Western Tropical Atlantic Ocean. **Water Air Soil Pollut** (2014) 225:2004
- JEREMIASON, J.D.; HORNBUCKLE, K.C.; EISENREICH, S. J. 1994. PCBs in Lake Superior, 1978-1992: decreases in water concentrations reflect loss by volatilization. **Environ Sci Technol**, 28 (1994), pp. 903-914.
- JONES, K.; VOOGT, P. 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. **Environ Pollut** 100:209–221. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00098-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00098-6)
- KELLER, J.M.; KUCKLICK, J.R.; HARMS, C.A.; MCCLELLAN-GREEN, P.D. 2004. Organochlorine contaminants in sea turtles: correlations between whole blood and fat. **Environ Toxicol Chem** 23:726–738
- KELLER, J.M. et al. 2009. Comparison of five extraction methods for measuring PCBs, PBDEs, organochlorine pesticides, and lipid content in serum. **Anal Bioanal Chem** (2009) 393:747–760
- KELLY, B.C. et al. 2007. Food Web-specific biomagnification of Persistent Organic Pollutants. Reports. **Science**, 317, pp. 236-239.

- KENNISH, M.J.; RUPPEL, B.E. 1996. Organochlorine contamination in selected estuarine and coastal marine finfish and shellfish of New Jersey. **Water, Air, and Soil Pollution** 101: 123–136, 19
- KRÜGER, L. et al. 2016. Year-round movements and trophic ecology of Trindade Petrels (*Pterodroma arminjoniana*) **J. Field Ornithol.** 87(4):404–416, 2016
- LARSSON, P. 1983. Transport of ¹⁴C-labelled PCB-compounds from sediments to water and from water to air in laboratory model systems. **Water Res.** 17, 1317–1326.
- LAVANDIER, R. et al. 2013. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in three fish species from an estuary in the southeastern coast of Brazil. **Chemosphere**, 90 (2013), pp. 2435-2443
- LAW, R.J. et al. 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. **Chemosphere**, 64 (2006), pp. 187-208
- LE CORRE, M. 2001. Breeding seasons of seabirds at Europa Island (southern Mozambique Channel) in relation to seasonal changes in the marine environment. **J. Zool. (Lond.)** 254: 239–249.
- LEAL, G. R. et al. 2017. Feeding and foraging ecology of Trindade petrels *Pterodroma arminjoniana* during the breeding period in the South Atlantic Ocean. **Mar Biol** (2017) 164:211.
- LINARES, V.; BELLÉS, M.; DOMINGO, J.L. 2015. Human exposures to PBDE and critical evaluation of health hazards. **Arch Toxicol** (2015) 89 (3), 335- 356.
- LOGANATHAN, B.G.; KANNAN, K. 1994. Global organochlorine contamination: an overview. **AMBIO** 23, 187–191.
- LUIGI, G.; CARVALHO, M. R. 1990. **Aspectos da biologia reprodutiva de *Sterna fuscata* (Alves, Lariidae) nas ilhas de Trindade e Martim Vaz.** In: XVII Congresso Brasileiro de Zoologia, 1990, Londrina - PR. XVII Congresso Brasileiro de Zoologia, 1990.
- LUIGI, G.; et al. 2009. Biologia e Conservação do Petrel-de-Trindade *Pterodroma arminjoniana* (Aves: Procellariidae) na Ilha de Trindade, Atlântico sul, Brasil. In: MOHR, L. V. et al. **Ilhas Oceânicas Brasileiras: da Pesquisa ao Manejo**. Brasília: MMA/Secretaria da Biodiversidade e Florestas – Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. v. 2, 2009. p. 223-263.
- MAERVOET, J. et al. 2004. Accumulation and tissue distribution of selected polychlorinated biphenyl congeners in chickens. **Chemosphere** 57, 61–66
- MANCINI, P. L.; BUGONI, L. 2014. Resources partitioning by seabirds and their relationship with other consumers at and around a small tropical archipelago. **ICES Journal of Marine Science**. p. 1-9, jun. 2014.
- MARTINS, L. S. G.; ALVES, R. J. V. 2007. Regeneração natural do Morro Vermelho, Ilha da Trindade. **Revista Brasileira de Biociências**. v. 5, p. 39-41, 2007
- MIGUENS, A. P. 1995. **Navegação Costeira, Estimada e em Águas Restritas**. Diretoria de Hidrografia e Navegação da Marinha. Rio de Janeiro, v. 1, 1995.

- MILLER, M.G.R. et al. 2018. Sexual segregation in tropical seabirds: drivers of sex-specific foraging in the Brown Booby *Sula leucogaster*. **J Ornithol** (2018) 159:425–437
- [MMA] Ministério do Meio Ambiente. 2015. **Plano Nacional de Implementação (NIP) – Convenção de Estocolmo**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80037/Convencao%20de%20Estocolmo/Plano%20de%20Implementacao%20NIP/Plano_NIP_Portugues%20-%20finalissimo.pdf> Acesso em Nov. 2018.
- [MMA] Ministério do Meio Ambiente. 2018. **Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/convencao-de-estocolmo>. Acesso em Nov. 2018.
- MOHR, L. V.; et al. 2009. **Ilhas Oceânicas brasileiras: da pesquisa ao manejo**. Brasília: MMA- Secretaria de Biodiversidade e Florestas/ICMBio. 2009. v.2, 502p.
- MOISEY, J. et al. Hexachlorocyclohexane (HCH) isomers and chiral signatures in the Arctic marine food web of the Northwater Polynya. **Environ Sci Technol** (2001) 35:1920 – 1927.
- MONTEVECCHI, W. A.; CAIRNS, D. K.; BIRT, V. L. 1988. Migrations of postsmolt Atlantic salmon *Salmo salar*, off northeastern Newfoundland, as inferred by tag recoveries in a seabird colony. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**. v. 45, p. 568-571, 1988.
- MONTEVECCHI, W. A. 1993. Birds as indicators of change in marine prey stocks. In: FURNESS, R. W. GREENWOOD, J. J. D. **Birds as monitors of environmental change**. Londres: Chapman & Hall, 1993. p. 217-266.
- MONTEVECCHI, W. A.; MYERS, R. A. 1995. Prey harvests of seabirds reflect pelagic fish and squid abundance on multiple spatial and temporal scales. **Marine Ecology Progress Series**. v. 117, p. 1-9, 1995.
- MORSE, R.W. 1975. Assessing Potential Water Pollutants, Natl. Acad. Sci, Washington, D.C (1975)
- MURPHY, R. C. 1936. **Oceanic birds of South American**. 2. Nova York. Macmillan and American Museum of Natural History. 1936. 1245 p.
- NELSON, J. B. 1978. **The Sulidae - gannets and boobies**. Londres: Oxford University Press. 1978. 1012 p.
- [NRC] National Research Council. 2001. **A Risk Management Strategy for PCB-Contaminated Sediments** National Academy Press, Washington, DC (2001)
- OLIVEIRA, L. P. H. de. 1951. **Nota prévia sobre a fauna e flora marinha bentônica da Ilha da Trindade**. Memórias do Instituto Oswaldo Cruz. v. 49, p. 443-456, 1951.
- OLMOS, F. et al. 1995. The seabirds of São Paulo, southeastern Brazil. **Bulletin of the British Ornithologists' Club**. v. 115, p. 117-128.
- PANDIT, G.G. et al. 2001. Monitoring of organochlorine pesticides residues in the Indian marine environment. **Chemosphere** 44, 301–305.

- PENTEADO, J.C.P.; VAZ, J.M. 2001. O legado das bifenilas policloradas (PCB). **Química Nova**, São Paulo: v.24, n.3 (2001).
- PETERSON, B. J.; FRY, B. 1987. Stable isotopes in ecosystem studies. **Annual Review of Ecology and Systematics**. v. 18, p. 293-320,1987.
- PINTO, O. M. O. 1964. **Ornitologia Brasileira**. Catálogo descritivo e ilustrado das aves do Brasil. v.1. Departamento de Zoologia da Secretaria da Agricultura de São Paulo I: 1964. 82 p.
- PONTÓN-CEVALLOS, J. et al. (2017) Understanding resource partitioning in sympatric seabirds living in tropical marine environments. **Emu Austral Ornithology**.
- RIBANI, M. et al. 2004. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quím. Nova** [online]. 2004, vol. 27, n.5, pp.771-780, ISSN 0100-4042. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>. Acesso em Nov.2018.
- RITTER, L.; SOLOMON, K.R.; FORGET, J. 1995. **Persistent Organic Pollutants**. An Assessment Report on: DDT, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Chlordane, Heptachlor, Hexachlorobenzene, Mirex, Toxaphene, Polychlorinated Biphenyls, Dioxins and Furans. The International Programme on Chemical Safety, p. 43.
- RODRIGUES, E. M. et al. 2013. **Prospecção de Bactérias com Potencial Aplicação em Biorremediação de Hidrocarbonetos de Petróleo na Ilha da Trindade**. In: Congresso Brasileiro de Microbiologia, 27., 2013, Natal. Resumos... Natal: 2013.
- ROSCALES, J.L. et al. 2011. Geographic and trophic patterns of OCs in pelagic seabirds from the NE Atlantic and the Mediterranean: a multi-species/multi-locality approach. **Chemosphere** 85:432–440
- SALGADO, P.E. de T. 2002. Bifenilas Policloradas, in: Fernícola, N.A.G.G.; Oliveira, S.S. **Cadernos de Referência Ambiental**, vol. 13, Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Centro de Recursos Ambientais, p. 63–120.
- SCHREIBER, E. A.; BURGER, J. 2002. **Biology of Marine Birds**. Boca Raton: CRC Press,. 719p.
- SCRUDATO, R.J; DELPRETE, A. 1982. Lake Ontario sediment-Mirex relationships. **J. Great Lakes Res.**, 8 (4) (1982), pp. 695-699
- SEBASTIANO, M. et al 2016. High levels of mercury and low levels of persistent organic pollutants in a tropical seabird in French Guiana, the Magnificent frigatebird, *Fregata magnificens*. **Environ. Pollut.** 214, 384 e 393.
- SEBASTIANO, M. et al. 2017. Trophic ecology drives contaminant concentrations within a tropical seabird community. **Environmental Pollution** 227 (2017) 183e193
- SHAW, S. D.; KANNAN, K. 2009. Polybrominated Diphenyl Ethers in Marine Ecosystems of the American Continents: Foresight from Current Knowledge. **Reviews on Environ Health**. 24 (3), pp. 157-229, 2009.
- SHEALER, D.A. 2002. Foraging behavior and food of seabirds. In: E.A. Schreiber, J. Burger (Eds.), **Biology of Marine Birds**, CRC press (2002), p. 722
- SICK, H. 1997. **Ornitologia Brasileira**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1997. 912p

- SIDDIQI, M.A.; LAESSIG, R.H.; REED, K.D. 2003. *Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs): New Pollutants–Old Diseases*. **Clinical Medicine & Research**. Volume 1, Number 4: 281-290
- SILVA, D. A. M. **Ecologia trófica de aves marinhas tropicais: uma abordagem em ilhas oceânicas brasileiras utilizando isótopos estáveis de carbono e de nitrogênio**. 2015. 80f. Trabalho de conclusão de curso (graduação) – Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 2015.
- SOARES, L. de C. 1964. As ilhas oceânicas. In: Azevedo, A. de. **Brasil, a Terra e o Homem: Bases Físicas**. 1. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1964. pp. 341-378.
- SOARES, Z J. et al. 2009. O ar. In: Hazin, F.H.V. (Ed.), **O Arquipélago de São Pedro e São Paulo: 10 anos de Estação Científica**. SECIRM, Brasília, pp. 38–44.
- STAREK-SWIECHOWICZ, B.; BUDZISZEWSKA, B.; STAREK, A. 2017. Hexachlorobenzene as a persistent organic pollutant: Toxicity and molecular mechanism of action. **Pharmac. Reports**. 69 (6), 2017, pp. 1232-1239.
- STOCKHOLM CONVENTION 2001. **Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants**. p. <http://chm.pops.int/>
- SURMAN, C.A; WOOLLER, R.D. 2003. Comparative foraging ecology of five sympatric terns at a sub-tropical island in the eastern Indian Ocean. **J. Zool., Lond.** (2003) **259**, 219–230
- TANABE, S. et al. 1993. Persistent organochlorine residues in dolphins from the bay of Bengal, south India. **Mar. Pollut. Bull.** 26, 311–316.
- TANABE, S. et al. 1994. Persistent organochlorine residues in Northern fur seal from the Pacific Coast of Japan since 1971. **Environ Pollut** 85:305–314.
- TANABE, S. et al. 1998. Accumulation Features of Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Resident and Migratory Birds from South India. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.** 34, 387–397
- TANABE, S. et al. 2008. Brominated flame retardants in the environment of Asia-Pacific: an overview of spatial and temporal trends **J. Environ. Monit.**, 10 , pp. 188-197
- TANIGUCHI, S. et al. 2009. Chlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the fat tissue of seabirds from King George Island, Antarctica. **Mar. Pollut. Bull.** 58, 129–133.
- TIESZEN, L. L. et al. 1983. Fractionation and turnover of stable carbon isotopes in animal Tissues - Implications for Delta-C-13 analysis of diet. **Oecologia**. v.57, p. 32-37, 1983.
- UENO, D. et al. 2010. Spatial distribution of hexabromocyclododecanes (HBCDs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in bivalves from Japanese coastal waters **Chemosphere**, 78 (2010), pp. 1213-1219.
- [UNEP] United Nations Environment Programme. 2007. **Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its third meeting-Risk profile on beta hexachlorocyclohexane** UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.9 (2007), pp. 1-25.

- [UNEP] United Nations Environment Programme. Stockholm convention on persistent organic pollutants. 2009. In: **Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants**. Fourth Meeting, UNEP/POP/COP.4/38. Geneva, 4–8 May.
- [USEPA] United States Environmental Protection Agency. 2002. **Persistent Organic Pollutants: A Global Issue, A Global response**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/international-cooperation/persistent-organic-pollutants-global-issue-global-response>> Acessado em Nov. 2017.
- [USEPA] United States Environmental Protection Agency. 2017. **Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)**. Disponível em: <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/polybrominated-diphenyl-ethers-pbdes> Acessado em Set.2018.
- VANSTREELS, R. E. T. et al. 2012. **Manual de campo para a colheita e armazenamento de informações e amostras biológicas provenientes de pinguins-de-Magalhães (*Spheniscus magellanicus*)**. 2ª. Edição. São Paulo, Brasil: Centro Nacional de Pesquisa e Conservação de Aves Silvestres. 62 p.
- VASKE JR., T. et al. 2010. Características locais. In: _____. **Arquipélago de São Pedro e São Paulo: Histórico e Recursos Naturais**. Fortaleza: NAVE/Labomar UFC, 2010. p. 31-44.
- VIANA, D. de L. et al. 2009. **O Arquipélago de São Pedro e São Paulo: 10 anos de Estação Científica**. Brasília: Marinha do Brasil - Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar (SECIRM), 2009. 350 p.
- VON WALDOW, H. et al., 2010. Quantifying remoteness from emission sources of persistent organic pollutants on a global scale. **Environ. Sci. Technol.** 44, 2791–2796.
- VOOREN, C. M.; BRUSQUE, L. F. 1999. **As aves do ambiente costeiro do brasil: biodiversidade e conservação**. Rio Grande, [s.n], 1999. 182 p.
- WADE, T.L; CANTILLO, A.Y. 1994. **Use of standards and reference materials in the measurement of chlorinated hydrocarbons residues**. Chemistry Workbook 1994. National Status and Trend Program for Marine Environmental Quality. NOAA, Silver Spring.
- WALKER, C.H. 1990. Persistent pollutants in fish-eating sea birds—bioaccumulation, metabolism and effects. **Aquat Toxicol** 17:293–324.
- WALTER, H. S. 2004. The mismeasure of islands: implications for biogeographical theory and the conservation of nature. **Journal of Biogeography**, 31(2):177-197.
- WANG, J. et al. 2015. Polychlorinated biphenyls in the plasma and preen oil of black-footed albatross (*Diomedea nigripes*) chicks and adults on midway atoll, North Pacific Ocean. **PLoS One** 10:e0123041. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0123041>
- WANIA, F.; MACKAY, D. 1996. Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. **Environmental Science & Technology**, 30, 390A-396A. <http://dx.doi.org/10.1021/es962399q>
- WARHAM, J. 1996. **The Behaviour, Population Biology and Physiology of the Petrels**. Academic Press, London.

- WEIMERSKIRCH, H. et al. 2009. Relationship between reversed sexual dimorphism, breeding investment and foraging ecology in a pelagic seabird, the Masked Booby. **Oecologia** 161:637–649. <https://doi.org/10.1007/s00442-009-1397-7>.
- WENNING, R.J. et al. 2009. Environmental Contaminants in Biota – Interpreting tissue concentrations. 2009. CRC Press. 732p
- [WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION 2003. **Polychlorinated biphenyls: Human health aspects**. Concise International Chemical Assessment Document 55.
- [WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1989. *Report on Aldrin/Dieldrin*. Environmental Health Criteria 91
- [WWF] World Wildlife Fund 2017. **Marine Pollution**. Disponível em: http://wwf.panda.org/our_work/oceans/problems/pollution/ Acesso em Dez. 2017
- YAMASHITA, R.; et al. 2018. Global monitoring of Persistent Organic Pollutants (POPs) using seabird preen gland oil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** (2018) 75:545–556
- YLITALO, G. M.; et al. 2008. Organochlorine contaminants in endangered Hawaiian monk seals from four subpopulations in the Northwestern Hawaiian Islands. **Marine Pollution Bulletin** 56 (2008) 231–244.
- ZHOU, T. et al. 2001. Effects of short-term *in vivo* exposure to polybrominated diphenyl ethers on thyroid hormones and hepatic enzyme activities in weanling rats. **Toxicol Sci.** 2001;61:76–82. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11294977>

8. ANEXOS

S1 - Concentrações de pesticidas (ng g⁻¹ massa úmida) em aves do Arquipélago de São Pedro e São Paulo

Compostos	P1	P2	P45	P46	P47	P44	P3	P4	P41	P42	P43	P48	P49	P5	P7	P8	P9	P10	P40
α-Clordana	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
α-HCH	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
DDD, o,p'	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
DDD, p,p'	<LQM	0,006	<LQM	<LQM	<LQM	0,008	0,009	<LQM	<LQM	0,008	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,026	<LQM	0,014	0,007	<LQM
DDE, o,p'	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
DDE, p,p'	0,053	0,038	0,048	0,036	0,047	0,050	0,071	0,144	0,132	0,240	0,219	0,116	0,075	0,039	0,043	0,169	0,541	0,612	0,190
DDT, o,p'	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
DDT, p,p'	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,005	<LQM	<LQM	0,010	0,007	0,014	0,011	0,008	<LQM	0,013	0,008	0,026	0,141	0,098	0,023
δ-HCH	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
Heptacloro	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,007	0,008	<LQM	0,014	<LQM	<LQM	<LQM	0,009	<LQM	0,008	0,013	<LQM	<LQM	0,005	0,005
HCB	0,011	0,009	0,009	0,011	0,010	0,013	0,011	0,017	0,012	0,030	0,029	0,014	0,012	0,018	0,021	0,011	0,019	0,021	0,022
Mirex	0,029	0,020	0,031	0,019	0,026	0,022	0,024	0,055	0,051	0,073	0,074	0,045	0,028	0,017	0,018	0,014	0,029	0,023	0,017
Oxi-Clordana	<LQM	<LQM	0,010	0,016	0,010	0,008	<LQM	<LQM	0,009	0,011	0,008	<LQM	0,010	0,013	<LQM	<LQM	<LQM	0,019	0,014
β-HCH	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,006	0,007	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
γ'-Clordana	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
γ-HCH	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,014	0,030	<LQM	0,014	<LQM	<LQM	0,006	0,005	0,012	0,022	0,097	0,008	<LQM	0,013	<LQM

[illegible]

(Continuação) Concentrações de pesticidas (ng g⁻¹ massa úmida) em aves na Ilha da Trindade

Compostos	P17	P18	P19	P30	P20	P21	P22	P28	P29
α-Clordana	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
α-HCH	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
DDD, o,p'	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
DDD, p,p'	<LQM	0,007	<LQM	0,017	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
DDE, o,p'	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
DDE, p,p'	0,047	0,018	0,014	0,033	0,054	0,041	0,024	0,041	0,031
DDT, o,p'	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,006	<LQM	<LQM
DDT, p,p'	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,012	0,009	0,009	0,009	0,006
δ-HCH	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
Heptacloro	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
HCB	0,017	<LQM	<LQM	<LQM	0,011	0,012	<LQM	0,007	0,009
Mirex	0,081	0,035	0,039	0,051	0,084	0,067	0,042	0,065	0,058
Oxi-Clordana	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
β-HCH	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
γ'-Clordana	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
γ-HCH	<LQM	<LQM	<LQM	0,010	0,023	0,007	0,016	0,006	<LQM

S3 - Concentrações de PCBs (ng g⁻¹ massa úmida) em aves no Arquipélago de São Pedro e São Paulo (continua)

PCBs	P1	P2	P45	P46	P47	P44	P3	P4	P41	P42	P43	P48	P49	P5	P7	P8	P9	P10	P40
PCB 28 e 31	<LQM	<LQM	0,004	0,006	0,013	0,026	<LQM	0,060	<LQM	0,003	0,005	0,014	0,004	0,050	0,013	0,010	0,009	0,009	0,005
PCB 33	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,006	0,012	<LQM	0,025	<LQM	<LQM	<LQM	0,005	<LQM	0,019	0,005	0,004	0,003	0,003	<LQM
PCB 44	<LQM	<LQM	0,004	0,004	0,015	0,030	<LQM	0,038	0,003	0,005	0,006	0,014	0,007	0,029	0,011	0,008	0,006	0,009	0,006
PCB 49	<LQM	<LQM	0,003	0,003	0,010	0,016	<LQM	0,025	<LQM	0,003	0,004	0,010	0,004	0,020	0,007	0,005	0,004	0,006	0,004
PCB 52	<LQM	<LQM	0,007	0,007	0,022	0,041	<LQM	0,058	0,006	0,007	0,009	0,022	0,009	0,042	0,019	0,012	0,010	0,014	0,010
PCB 56 e 60	<LQM	<LQM	0,003	0,003	0,012	0,020	<LQM	0,035	0,003	0,004	0,004	0,012	0,004	0,032	0,009	0,008	0,007	0,008	0,004
PCB 66	<LQM	0,003	0,005	0,005	0,019	0,027	<LQM	0,052	0,005	0,007	0,007	0,019	0,006	0,048	0,014	0,011	0,011	0,012	0,006
PCB 70	0,003	0,004	0,009	0,009	0,032	0,051	<LQM	0,084	0,008	0,013	0,011	0,030	0,012	0,071	0,023	0,016	0,015	0,021	0,010
PCB 74	<LQM	<LQM	0,004	0,003	0,012	0,017	<LQM	0,034	0,003	0,004	0,004	0,013	0,004	0,029	0,009	0,007	0,006	0,008	0,004
PCB 77	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,003	<LQM	0,004	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,004	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 81	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 8	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 87	<LQM	<LQM	0,004	0,003	0,020	0,034	0,003	0,034	0,004	<LQM	<LQM	0,009	0,010	0,032	0,013	0,008	0,007	0,012	0,006
PCB 95	<LQM	<LQM	0,007	0,005	0,018	0,045	<LQM	0,040	0,005	0,008	0,008	0,018	0,011	0,029	0,016	0,008	0,008	0,013	0,008
PCB 97	<LQM	<LQM	0,004	<LQM	0,011	0,020	<LQM	0,020	0,004	0,006	0,006	0,010	0,005	0,019	0,008	0,006	0,005	0,008	0,005
PCB 99	<LQM	<LQM	0,004	0,003	0,013	0,022	0,003	0,031	0,007	0,011	0,010	0,015	0,007	0,024	0,009	0,007	0,007	0,009	0,005
PCB 101	0,003	0,004	0,009	0,008	0,032	0,065	<LQM	0,070	0,010	0,013	0,012	0,031	0,015	0,061	0,026	0,018	0,017	0,024	0,014
PCB 105	<LQM	<LQM	0,003	<LQM	0,008	0,013	0,003	0,016	0,004	0,007	0,007	0,008	0,004	0,014	0,006	0,004	0,003	0,005	0,003
PCB 110	<LQM	<LQM	0,006	0,004	0,025	0,046	<LQM	0,051	0,006	0,007	0,006	0,022	0,008	0,048	0,019	0,011	0,012	0,017	0,009
PCB 114	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,003	<LQM	<LQM	<LQM	0,003	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 118	0,008	0,007	0,009	0,008	0,025	0,037	0,008	0,051	0,018	0,032	0,028	0,027	0,012	0,040	0,017	0,011	0,013	0,018	0,010
PCB 123	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 126	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,003	0,003	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 132	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,003	0,009	0,067	0,004	<LQM	<LQM	<LQM	0,003	<LQM	0,005	0,003	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 138	0,029	0,022	0,026	0,021	0,033	0,047	0,035	0,086	0,069	0,126	0,115	0,065	0,041	0,031	0,027	0,017	0,032	0,031	0,024

PCBs	P11	P12	P13	P34	P35	P36	P37	P38	P39	P14	P15	P16	P23	P24	P25	P26	P27	P31	P32	P33	P51	P52
PCB 28 e 31	0,042	0,019	0,006	0,004	<LQM	0,008	<LQM	<LQM	<LQM	0,015	0,007	<LQM	0,003	<LQM	0,004	0,013	<LQM	0,018	0,009	0,011	0,004	0,025
PCB 33	0,018	0,025	<LQM	<LQM	<LQM	0,003	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 44	0,025	0,036	0,008	0,008	0,006	0,009	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,003	0,003	0,004	0,010	<LQM	0,007	0,007	0,009	0,003	0,003
PCB 49	0,018	0,025	0,004	0,005	0,004	0,006	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,003	0,005	<LQM	0,005	0,005	0,006	<LQM	<LQM
PCB 52	0,035	0,051	0,011	0,010	0,009	0,012	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,004	0,003	0,006	0,013	<LQM	0,010	0,009	0,012	0,004	0,005
PCB 56 e 60	0,032	0,046	0,008	0,010	0,010	0,011	<LQM	<LQM	<LQM	0,020	0,010	0,004	0,014	0,014	0,012	0,027	0,012	0,031	0,018	0,016	0,007	0,018
PCB 66	0,047	0,068	0,012	0,016	0,015	0,017	<LQM	0,004	0,003	0,112	0,036	0,032	0,069	0,059	0,045	0,098	0,062	0,136	0,056	0,039	0,028	0,083
PCB 70	0,072	0,106	0,021	0,024	0,025	0,028	<LQM	0,008	0,004	0,007	0,006	<LQM	0,009	0,011	0,009	0,028	0,006	0,025	0,022	0,026	0,007	0,009
PCB 74	0,030	0,043	0,008	0,010	0,009	0,012	<LQM	<LQM	<LQM	0,161	0,052	0,050	0,097	0,098	0,052	0,125	0,094	0,175	0,063	0,037	0,038	0,135
PCB 77	0,003	0,005	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,003	<LQM	0,004	<LQM	0,004	<LQM	<LQM	<LQM	0,003
PCB 81	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,003	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 8	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,007
PCB 87	0,032	0,042	0,018	0,015	0,018	0,012	<LQM	0,003	<LQM	0,022	0,010	0,004	0,017	0,016	0,015	0,040	0,013	0,036	0,019	0,015	0,009	0,021
PCB 95	0,023	0,035	0,013	0,008	0,007	0,011	<LQM	0,003	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,007	0,007	0,008	0,023	<LQM	0,009	0,007	0,009	0,004	0,005
PCB 97	0,016	0,025	0,009	0,007	0,008	0,010	<LQM	0,005	0,003	0,003	<LQM	<LQM	0,005	0,004	0,005	0,017	0,003	0,010	0,007	0,006	0,003	0,004
PCB 99	0,026	0,034	0,018	0,011	0,013	0,016	0,005	0,008	0,007	0,690	0,256	0,248	0,395	0,420	0,535	0,540	0,378	0,977	0,212	0,069	0,153	0,687
PCB 101	0,054	0,077	0,026	0,020	0,018	0,023	<LQM	0,006	0,004	0,005	0,004	<LQM	0,014	0,014	0,015	0,046	0,009	0,016	0,019	0,022	0,009	0,004
PCB 105	0,017	0,021	0,015	0,008	0,011	0,013	0,006	0,008	0,006	0,538	0,138	0,160	0,341	0,314	0,206	0,391	0,374	0,774	0,188	0,089	1,806	0,500
PCB 110	0,047	0,064	0,021	0,016	0,015	0,018	<LQM	0,004	0,003	0,003	0,005	<LQM	0,012	0,012	0,011	0,047	0,007	0,018	0,017	0,020	0,005	0,006
PCB 114	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,042	0,015	0,015	0,027	0,027	0,012	0,028	0,030	0,054	0,018	0,007	0,013	0,033
PCB 118	0,054	0,065	0,046	0,027	0,036	0,049	0,024	0,032	0,026	2,497	0,783	0,868	1,713	1,622	0,997	1,665	1,929	3,696	0,934	0,378	0,821	2,074
PCB 123	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 126	<LQM	<LQM	0,003	<LQM	0,003	0,004	0,003	0,004	0,003	0,011	0,004	0,003	0,009	0,008	0,003	0,008	0,009	0,016	0,005	<LQM	0,005	0,008
PCB 132	0,005	0,006	0,003	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM

PCBs	P11	P12	P13	P34	P35	P36	P37	P38	P39	P14	P15	P16	P23	P24	P25	P26	P27	P31	P32	P33	P51	P52
PCB 138	0,091	0,090	0,162	0,066	0,117	0,158	0,123	0,136	0,118	4,231	1,683	1,788	2,851	2,955	2,748	2,824	2,891	6,353	1,569	0,703	1,483	3,706
PCB 141	0,003	0,003	0,004	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 149	0,010	0,012	0,013	0,005	0,006	0,006	0,003	0,005	0,005	0,027	0,006	0,004	0,010	0,011	0,015	0,027	0,006	0,025	0,006	0,007	0,006	0,016
PCB 151	<LQM	0,003	0,003	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,003	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 153	0,111	0,105	0,197	0,080	0,159	0,238	0,171	0,193	0,159	9,244	3,681	3,284	6,285	6,654	4,873	5,994	8,322	14,102	4,099	1,717	4,085	7,607
PCB 156	0,010	0,009	0,017	0,008	0,016	0,021	0,016	0,018	0,014	0,646	0,170	0,183	0,438	0,431	0,207	0,391	0,567	0,927	0,283	0,104	0,289	0,499
PCB 157	<LQM	<LQM	0,003	<LQM	0,003	0,004	0,003	0,004	0,003	0,237	0,072	0,071	0,159	0,165	0,091	0,141	0,209	0,335	0,105	0,041	0,105	0,191
PCB 158	0,004	0,004	0,006	0,003	0,004	0,007	0,004	0,005	0,005	0,102	0,034	0,064	0,103	0,075	0,107	0,101	0,066	0,190	0,071	0,022	0,071	0,201
PCB 128 e 167	0,024	0,022	0,041	0,019	0,037	0,048	0,035	0,041	0,034	1,032	0,361	0,343	0,708	0,617	0,497	0,629	0,841	1,597	0,448	0,175	0,372	0,738
PCB 169	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,024	0,007	0,006	0,016	0,018	0,009	0,017	0,019	0,033	0,010	0,003	0,009	0,015
PCB 170	0,048	0,046	0,088	0,032	0,072	0,104	0,073	0,089	0,073	3,865	1,389	1,183	2,510	2,687	1,530	2,214	3,478	4,970	1,600	0,684	1,663	2,687
PCB 174	<LQM	<LQM	0,004	<LQM	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004	0,016	0,005	0,005	0,005	0,009	0,007	0,009	0,007	0,020	0,006	0,003	0,005	0,010
PCB 177	0,011	0,010	0,018	0,008	0,017	0,023	0,018	0,020	0,018	0,008	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
PCB 180	0,164	0,146	0,260	0,125	0,282	0,365	0,291	0,333	0,253	9,259	3,533	2,865	6,070	6,763	3,748	5,452	8,763	12,532	4,741	1,721	4,478	6,366
PCB 18	<LQM	0,004	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,012
PCB 183	0,016	0,014	0,028	0,012	0,026	0,036	0,029	0,031	0,025	1,184	0,478	0,430	0,811	0,852	0,623	0,708	1,080	1,848	0,583	0,222	0,571	0,938
PCB 187	0,041	0,036	0,074	0,034	0,067	0,088	0,073	0,079	0,069	0,182	0,050	0,041	0,026	0,041	0,157	0,064	0,032	0,222	0,038	0,016	0,068	0,113
PCB 189	0,003	<LQM	0,004	<LQM	0,003	0,005	0,003	0,004	0,003	0,128	0,047	0,051	0,111	0,092	0,045	0,087	0,112	0,141	0,045	0,031	0,052	0,108
PCB 194	0,017	0,013	0,020	0,010	0,018	0,029	0,017	0,025	0,015	1,063	0,473	0,472	1,117	0,940	0,420	0,838	1,128	1,346	0,514	0,339	0,488	0,961
PCB 195	0,004	0,003	0,004	<LQM	0,003	0,006	0,003	0,005	0,003	0,278	0,114	0,123	0,291	0,222	0,104	0,209	0,263	0,357	0,121	0,084	0,125	0,267
PCB 201	0,018	0,016	0,031	0,024	0,028	0,035	0,029	0,034	0,026	0,030	0,003	0,006	<LQM	<LQM	0,015	<LQM	<LQM	0,014	0,004	<LQM	0,010	0,003
PCB 203	0,013	0,012	0,020	0,009	0,016	0,026	0,017	0,024	0,016	1,408	0,637	0,582	1,278	1,159	0,582	0,962	1,387	1,945	0,642	0,376	0,683	1,170
PCB 206	0,003	0,003	0,005	0,003	0,006	0,005	0,006	0,006	0,004	0,603	0,278	0,233	0,574	0,634	0,278	0,395	0,680	1,555	0,610	0,195	0,392	0,452
PCB 209	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0,149	0,076	0,070	0,174	0,203	0,091	0,099	0,172	0,565	0,221	0,062	0,112	0,112

[illegible]

[illegible]

[illegible]

S7 - Concentrações de PBDEs (ng g⁻¹ massa úmida) em aves na Ilha da Trindade

PBDE	P11	P12	P13	P34	P35	P36	P37	P38	P39	P14	P15	P16	P23	P24	P25	P26	P27	P31	P32	P33	P51	P52
BDE 100	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
BDE 153	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0.023	<LQM	<LQM	0.007	0.007	0.012	0.006	<LQM	0.034	0.007	<LQM	0.006	0.015
BDE 154	<LQM	0.009	0.014	0.009	0.011	0.011	0.014	0.010	0.013	0.007	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0.008	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
BDE 183	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
BDE 28	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
BDE 47	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0.014	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM
BDE 99	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM	0.029	<LQM	<LQM	<LQM	<LQM

[illegible]

S8 - Razões isotópicas (‰) de carbono e de nitrogênio em aves no Arquipélago de São Pedro e São Paulo

Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
SP 271	-17,45	9,35
SP 275	-17,5	9,1
SP 276	-18,63	9,06
SP 277	-17,46	9,3
SP 278	-17,08	9,38
SP 279	-17,52	9,23
SP 280	-17,26	9,25
SP 281	-17,6	9,23
SP 282	-17,85	9,38
SP 283	-17,24	9,22
SP 284	-17,69	9,29
SP 285	-17,3	9,21
SP 286	-17,49	9,31
SP 253	-17,45	8,99
SP 341	-17,4	9,24
SP 315	-17,65	9,26
SP 292	-18,92	8,87
SP 293	-18,54	9,41
SP 296	-18,14	9,25

Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
SP 297	-17,81	9,25
SP 299	-17,92	9,26
SP 300	-18,27	9,05
SP 301	-19,21	9,11
SP 304	-18,15	9,18
SP 307	-18,59	9,18
SP 308	-17,97	9,18
SP 310	-18,8	9,36
SP 311	-19,15	8,26
SP 313	-18,43	8,3
SP 316	-18,71	8,51
SP 317	-18,96	8,64
SP 318	-18,57	8,52
SP 321	-19,05	8,45
SP 322	-18,6	8,54
SP 323	-19,04	8,28
SP 324	-18,58	8,53
SP 326	-18,9	8,19
SP 328	-18,86	8,47

S9 - Razões isotópicas (‰) de carbono e de nitrogênio em aves na Ilha da Trindade

Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
TR 194	-18,73	9,99
TR 199	-18,85	9,82
TR 202	-18,71	9,61
TR 205	-18,54	9,38
TR 220	-18,74	9,73
TR 223	-18,91	9,58
TR 226	-18,73	9,97
TR 227	-18,42	9,6
TR 228	-18,85	9,51
TR 233	-19,58	9,43
TR 187	-17,28	10,4
TR 188	-17,3	9,99
TR 191	-17,57	9,9
TR 193	-17,82	10,01
TR 210	-17,14	10,52
TR 234	-17,42	9,84
TR 236	-17,3	9,88
TR 240	-17,81	9,83
TR 242	-17,49	9,65
TR 244	-17,57	9,71

Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
TR 155	-18,91	10,29
TR 157	-18,76	10,57
TR 162	-19,38	8,12
TR 165	-18,98	9,26
TR 169	-18,93	9,91
TR 172	-19	8,38
TR 175	-18,87	10,4
TR 178	-18,37	10,71
TR 181	-18,77	9,7
TR 184	-18,88	11,39
OPATR 100	-18,19	10,35
OPATR 102	-18,89	9,67
OPATR 105	-17,91	9,97
OPATR 110	-18,47	9,88
OPATR 114	-18,38	11,27
OPATR 119	-18,64	10,53
OPATR 124	-18,96	10,79
OPATR 126	-18,17	10,29
OPATR 130	-18,14	10,83
OPATR 99	-18,43	9,38