

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
INSTITUTO DE BIOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA

CONCENTRAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES EM OVOS
DO ATOBÁ-MARROM (*SULA LEUCOGASTER*, AVES: SULIDAE) E SUA
POSSÍVEL INFLUÊNCIA NA ESTRUTURA DA CASCA DO OVO.

LARISSA SCHMAUDER TEIXEIRA DA CUNHA

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação
em ecologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de mestre em Ciências Biológicas (Ecologia).

Orientador: JOÃO PAULO MACHADO TORRES

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO DE 2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO/UFRJ
INSTITUTO DE BIOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA-PPGE

CX.POSTAL 68.020 – ILHA DO FUNDÃO
CEP: 21941-590 – RIO DE JANEIRO – RJ – BRASIL
TEL./FAX: (21) 2562-6320
Email: ppge@biologia.ufrj.br

Concentração de poluentes orgânicos persistentes em
ovos do Atobá-Marron (*Sula leucogaster*, aves:sulidae)
e sua possível influência na estrutura da casca do ovo

LARISSA SCHMAUDER TEIXEIRA CUNHA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO VISANDO A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS BIOLÓGICAS (ECOLOGIA)

DEFENDIDA EM 17 DE FEVEREIRO DE 2009

APROVADA POR:

Dr. João Paulo Machado Torres
(Presidente da Banca/Orientador)

Dr. Luiz Antonio Redreira Gonzaga

Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho

CUNHA, LARISSA SCHMAUDER TEIXEIRA

Concentração de poluentes orgânicos persistentes em ovos e penas do atobá-marrom (*Sula leucogaster*, Aves: Sulidae) e sua possível influência na estrutura da casca do ovo. [Rio de Janeiro] 2009.

xiii, 50 p. 29,7 cm (Instituto de Biologia/UFRJ, M.Sc., Ecologia, 2009)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, PPGE

1. Poluentes Orgânicos Persistentes. 2. Bifenilas Policloradas. 3. DDT. 4. Atobá-marrom. 5. Aves.

I. IB/UFRJ II. Título (série)

Dedico esta dissertação aos meus pais com quem muito aprendi, e ao meu filho com quem continuo a aprender muito.

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, às pessoas que foram fundamentais para o meu retorno a Biologia. Minha querida amiga Glória por sua inestimável amizade, seu incentivo para que eu fosse ao laboratório de ornitologia, e sua parceria perfeita nos trabalhos de campo. Meu querido amigo João Paulo que me abriu as portas e proporcionou as condições necessárias para a realização deste trabalho, e ainda foi até a Espanha para analisar minhas amostras! Meu querido amigo Henrique Rajão, que sem saber disse as palavras necessárias para o empurrão final. E por último, a minha adorável mãe que topou me apoiar nesta nova empreitada. E que apoio!!!

Agradeço também a amiga Natascha que me recebeu com um sorriso nos meus primeiros dias no laboratório, tem uma inesgotável disposição para ajudar e com quem escrevi o primeiro projeto.

Ao prof. Olaf por suas dicas durante estes anos de trabalho e por ter participado da pré-banca desta dissertação.

Ao prof. Mauro por sua ajuda nas análises estatísticas.

A Rejane por suas importantes dicas para nosso primeiro projeto.

A profa. Maria Alice por ter participado da pré-banca desta dissertação fazendo correções valiosíssimas para este trabalho, e por ter aceito rever estas correções no meio de suas férias!

Aos professores Luiz Antônio Gonzaga, Carlos Eduardo Veiga de Carvalho, Maria Alice S. Alves e José Lailson Brito Júnior por terem aceito participar da banca de defesa desta dissertação.

A profa. Begoña Jiménez do Instituto de Química Orgânica General - CSIC, Departamento de Análises Instrumentais e Química Ambiental, Madri, Espanha e sua equipe pela análise cromatográfica das amostras.

A Vânia Alves e Márcio Efe pelas importantes informações sobre o trabalho de campo com atobás.

A Mariana e Márcio por sua ajuda no trabalho de campo, no laboratório e pela ótima companhia.

A Giselle, Renata, Carol Pizzochero, Carol, Daniele Botaro, Daniele Kasper, Bete, Rodrigo, Cláudio, Cláudio D'Amato e Petrus sempre dispostos a ajudar e dar boas idéias.

Ao Ricardinho uma menção especial por sua ajuda incalculável e sempre salvadora, e pelo delicioso café.

A Glenda por sua simpatia e ajuda.

A Helena pelas caronas para carregar o material para o Fundão e pela centrífuga.

A minha grande amiga Drica, por sua amizade, sua ajuda nos contatos em Abrolhos e nas coletas nas ilhas Cagarras.

Ao Marcello Lourenço, diretor do Parque Nacional Marinho de Abrolhos, a grande Berna, Camille, Egno e Marcos por sua GRANDE ajuda e inesgotável simpatia nos trabalhos de campo em Abrolhos.

Aos amigos Adriana, Melina e Fabio pela força durante a ressaca, pela ótima recepção em Noronha, e pela troca de idéias.

Ao jovem Wendel e ao David por sua excelente companhia em SPSP, e pela ajuda no trabalho de campo.

Ao mestre Bento e sua tripulação pela simpatia e preocupação.

Ao Pintadinho pela experiência inesquecível.

À Organização Idea Wild pela doação de equipamentos para o trabalho de campo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos meu MUITO OBRIGADO!

Resumo

As substâncias tóxicas persistentes (STP) são conhecidas por sua capacidade de bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia trófica. Aves marinhas que ocupam o topo da cadeia trófica estão sujeitas à contaminação por estes poluentes. A análise de seus ovos pode indicar o nível de contaminação destas aves e das regiões que habitam. Neste estudo foram analisados ovos do atobá-marrom (*Sula leucogaster*) coletados no Arquipélago de São Pedro e São Paulo, no Arquipélago dos Abrolhos e no Arquipélago das Ilhas Cagarras, para determinação de suas concentrações de \sum PCB e \sum DDT e verificação de possíveis alterações nas características de suas cascas. Os valores médios encontrados para São Pedro e São Paulo ($0,0495 \mu\text{g.g}^{-1}$ de \sum PCB e $0,0147 \mu\text{g.g}^{-1}$ de \sum DDT) e para Abrolhos ($0,1872 \mu\text{g.g}^{-1}$ para \sum PCB e $0,0382 \mu\text{g.g}^{-1}$ de \sum DDT) são considerados baixos em relação a valores citados pela literatura. As concentrações médias registradas nas Ilhas Cagarras ($8,4039 \mu\text{g.g}^{-1}$ de \sum PCB e $1,8440 \mu\text{g.g}^{-1}$ de \sum DDT) são elevadas e estão muito próximas aos valores considerados nocivos às aves. Apesar das elevadas concentrações verificadas nas Ilhas Cagarras não foi detectada alteração no peso e espessura das cascas dos ovos analisados.

Abstract

The persistent toxic substances (PTS) are known for their capacity to bio-accumulate and bio-concentrate along the trophic chain. Sea birds placed at the top of the trophic chain are subject to contamination by those pollutants. Their egg's analysis may indicate the level of contamination of these birds and the environment that they inhabit. In the present study brown boobies (*Sula leucogaster*) eggs from Saint Peters and Saint Paul Archipelago, Abrolhos Archipelago and Cagarras Islands Archipelago were analyzed to determinate their concentrations of $\sum\text{PCB}$ and $\sum\text{DDT}$ and to verify possible alterations in the egg shell characteristics. The mean values found at Saint Peters and Saint Paul Archipelago ($0.0495 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ of $\sum\text{PCB}$ and $0.0147 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ of $\sum\text{DDT}$) and at Abrolhos ($0.1872 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ of $\sum\text{PCB}$ and $0.0382 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ of $\sum\text{DDT}$) are considered to be low values in respect to what has been published. The concentrations registered at Cagarras Islands ($8.4039 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ of $\sum\text{PCB}$ and $1.8440 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ of $\sum\text{DDT}$) are high and are close to threshold values considered to be harmful for birds. Despite the high concentrations verified at Cagarras Islands no alterations in the weight and shell thickness of the analyzed eggs were detected.

Sumário

| | página |
|---|--------|
| Resumo | vii |
| Abstract | viii |
| Índice de Figuras | xi |
| Índice de Tabelas | xiii |
| | |
| 1 - Introdução | 1 |
| 1.1 – DDT | 2 |
| 1.2 – PCB | 4 |
| 1.3 – Contaminação e Dispersão no Ambiente | 5 |
| 1.4 – Substâncias Tóxicas Persistentes e seus efeitos sobre as Aves | 10 |
| 1.5 - O Atobá-marrom, <i>Sula leucogaster</i> | 14 |
| | |
| 2 – Objetivos | 17 |
| | |
| 3 – Hipótese | 17 |
| | |
| 4 - Área de Estudo | 18 |
| | |
| 5 – Material e Método | 21 |
| 5.1 – Coleta de Amostras | 21 |
| 5.2 – Preparação das Amostras | 21 |
| 5.3 – Preparação da Casca do Ovo | 25 |
| 5.4 – Cálculo do Teor de Lipídeos | 25 |
| 5.5 – Condições Cromatográficas | 25 |
| 5.6 – Limite de Detecção | 26 |
| 5.7 – Equivalência Tóxica (TEQ) | 27 |
| 5.8 – Tratamento Estatístico | 27 |
| | |
| 6 – Resultados | 28 |
| 6.1 – Concentração de Poluentes | 28 |

| | |
|--------------------------------|----|
| 6.2 – Casca de ovo | 36 |
| 7 – Discussão | 38 |
| 8 – Considerações Finais | 42 |
| 9 - Referências Bibliográficas | 43 |

| Índice de Figuras | página |
|---|---------------|
| Figura 1.1 – Figura 1.1 – Fórmula estrutural geral do DDT. Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:DDT.svg | 3 |
| Figura 1.2 – Figura 1.2 – Fórmula estrutural geral do PCB. Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Polychlorinated_biphenyl_structure.svg | 4 |
| Figura 1.3 – Figura 1.3 – Esquema demonstrativo da forma de atuação da Destilação Global. Retirado de Wania & MacKay (1996). | 6 |
| Figura 1.4 – Figura 1.4 – Propriedades gerais dos organoclorados. Loganathan & Kannan, 1994 <i>apud</i> Torres, 1998. | 9 |
| Figura 1.5 – Figura 1.5 – Distribuição geográfica do atobá-marrom (<i>Sula leucogaster</i>), marcada em verde. Fonte: http://www.unep-wcmc.org | 14 |
| Figura 1.6 – Figura 1.6 – Casal de atobá-marrom (<i>Sula leucogaster</i>) no arquipélago de São Pedro e São Paulo. A fêmea (esquerda) possui a região perioftálmica amarela-clara com uma mancha anegrada na frete do olho, bico e pés rosados. O macho (direita) possui região perioftálmica azulada-escura, bico e pés azulados, geralmente são menores do que as fêmeas (SICK, 1997). Foto: Larissa Cunha. | 15 |
| Figura 4.1 – Figura 4.1 – Localização das três áreas de estudo amostradas, onde se reproduz o atobá-marrom (<i>Sula leucogaster</i>). | 18 |
| Figura 5.1 – Figura 5.1 – Fluxograma do processo de extração dos analitos da amostra. | 23 |
| Figura 6.1 – Figura 6.1 – Proporção de cada metabólito de Σ DDT em ovos do atobá-marrom (<i>Sula leucogaster</i>), nas três áreas amostradas. | 31 |
| Figura 6.2 – Figura 6.2 – Log das concentrações médias (ng.g^{-1} de peso úmido) de cada congênere de PCB para cada localidade, obtidos a partir de ovos do atobá-marrom (<i>Sula leucogaster</i>). | 32 |
| Figura 6.3 – Figura 6.3 – Porcentagem de contribuição de cada congênere de PCB na contaminação de cada localidade, obtidos a partir de ovos do atobá-marrom (<i>Sula leucogaster</i>). | 33 |
| Figura 6.4 – Figura 6.4 – Porcentagem de contribuição dos seis principais congêneres de PCB, em ovos de atobá-marrom (<i>Sula leucogaster</i>), nas áreas amostradas. | 34 |

- Figura 6.5 – Figura 6.5 – Porcentagem de contribuição dos grupos homólogos 35
na composição do Σ PCB, em ovos de atobá-marrom (*Sula leucogaster*), nas áreas amostradas.
- Figura 6.6 – Figura 6.6 – Razão entre as concentrações médias Σ PCB e 35
 Σ DDT em ovos de atobá-marrom (*Sula leucogaster*), nas áreas amostradas.

| Índice de Tabelas | página |
|---|---------------|
| Tabela 5.1 - Limite de detecção dos compostos analisado ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). | 26 |
| Tabela 6.1 – Concentrações em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de peso úmido, de cada congêner de PCB e do $\sum\text{PCB}$, e de cada metabólito de DDT e $\sum\text{DDT}$, encontradas em cada localidade amostrada. De cima para baixo: valores mínimos e máximos; média e mediana. Para todos os valores $n = 8$. | 29 |
| Tabela 6.2 – Amostras de ovos de atobá-marrom (<i>Sula leucogaster</i>), com o peso, espessura, e o índice de Ratcliffe ($I = (W/(L \times B))$) de suas cascas. | 36 |
| Tabela 6.3 – Razões entre as médias do peso da casca, espessura da casca e Índice de Ratcliffe para cada dupla de localidade. | 37 |

1- Introdução

Durante o século XX uma crescente demanda e oferta de novos produtos químicos levou a um aumento extraordinário nas concentrações destes compostos no meio ambiente através de descargas industriais e diversas atividades antrópicas potencialmente poluidoras (ALMEIDA *et al.*, 2007). Anualmente, a indústria americana envia cerca de 1.700 novos compostos para avaliação e licenciamento pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Deste total, 90% são aprovados para utilização sem a realização de nenhum estudo ou teste necessários para a comprovação da ausência de risco em sua utilização para o homem e o ambiente (DUCAN, 2006).

Entre estes produtos químicos estão as Substâncias Tóxicas Persistentes (STP) que têm como características a alta hidrofobicidade, uma baixa reatividade no meio ambiente e uma grande tendência para se bioacumularem nos tecidos dos organismos vivos. Este grupo compreende as bifenilas policloradas (PCB), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), o hexaclorobenzeno (HCB), o aldrin, o dieldrin, o endrin, o p,p,-DDT, o p,p,-DDE, p,p,-DDD, os hexaclorocicloexanos (α -HCH, β -HCH, γ -HCH e δ -HCH), o endossulfan, o heptacloro, o pentaclorofenol e compostos orgânicos de alguns metais pesados (ALMEIDA *et al.*, 2007).

Devido à baixa reatividade destas substâncias com o meio ambiente e sua grande capacidade de dispersão, estas substâncias estão globalmente distribuídas e podem ser encontradas em todos os ambientes terrestres e aquáticos. Como mencionado por Porta (2004) não há lugar seguro para se esconder destas substâncias e uma boa parte delas entra em nosso organismo através dos alimentos e pode ser encontrada em nosso sangue.

A primeira denuncia contra o grande potencial de destruição de uma STP foi feita por Rachel Carson em seu livro clássico Primavera Silenciosa (1962). Nele Carson denuncia o poder letal do DDT, não apenas para os insetos, mas para todas as formas de vida. Este livro causou uma grande revolução em sua época, levando as primeiras manifestações ecológicas (VIEIRA, 2000) e, posteriormente, a criação das primeiras políticas para a conservação do meio ambiente.

Em 2001 foi realizada a Convenção de Estocolmo onde surgiu o primeiro tratado global para a eliminação das substâncias tóxicas persistentes. Este tratado selecionou doze substâncias, conhecidas como “the dirty dozen” (as doze sujas): aldrin, endrin,

dieldrin, clordano, DDT, toxafeno, mirex, heptacloro, hexaclorobenzeno, PCB, dioxinas e furanos. Estas substâncias compõem uma classe conhecida como Poluentes Orgânicos Persistentes (POP), que juntamente com outras substâncias, que satisfazem os critérios de persistência e toxicidade, compõem o grupo mais abrangente das STP (ALMEIDA *et al.*, 2007).

Almeida *et al.* (2007) afirmam que não existem estudos de monitoramento e acompanhamento da contaminação por STPs na América do Sul. Os dados disponíveis geralmente são análises realizadas devido a investigações em áreas contaminadas. Desta forma retratam os piores cenários, levando a uma avaliação distorcida do cenário nacional (ALMEIDA *et al.*, 2007).

No Brasil pouco se conhece sobre a presença de poluentes orgânicos persistentes em ovos de aves e sua conseqüência real sobre as populações de aves marinhas, sendo o trabalho de Weber (1983) o único a analisar STPs em ovos de aves marinhas na costa brasileira. Aves são animais muito conspícuos e extremamente sensíveis ao uso contínuo e prolongado de DDT, o que as torna excelentes bioindicadores (BURGER & GOCHFELD, 2004).

No presente estudo serão analisados dois grupos de compostos, o diclorodifeniltricloroetano (DDT) e as bifenilas policloradas (PCB), e sua influência sobre ovos do atobá-marrom, *Sula leucogaster*.

1.1 - DDT

O diclorodifeniltricloroetano (DDT) é um inseticida do grupo das substâncias organocloradas e provavelmente o mais conhecido (D'AMATO, 2003). É considerada uma das substâncias mais utilizadas e estudadas no mundo (VIEIRA, 2000). Foi sintetizado pela primeira vez em 1873 por Othmar Zeidler, porém não foi utilizado até 1939, quando Paul Müller descobriu suas propriedades inseticidas (WHO, 1979).

O DDT é um pó branco, cristalino, sem gosto e praticamente inodoro, composto pela mistura do metabólitos p,p'-DDT (77,1%), com os metabólitos o,p'-DDT (14,9%), e p,p'-DDD (0,3%), o,p'-DDD (0,1%), e impurezas (3,5%) (D'AMATO *et al.*, 2002). Foi vendido comercialmente com os nomes Anofex, Gyron, Ixodex, Neocid, Neocidol e Zerdane, que são apenas alguns exemplos de uma lista muito maior (AZEVEDO e SILVA, 2004). A figura 1.1 mostra a fórmula estrutural geral do DDT.

Segundo D'Amato *et al.* (2002), na década de 1940, devido ao seu baixo custo e efeito prolongado, passou a ser amplamente utilizado no controle de vetores de doenças como a malária e de pragas em grandes plantações. Durante a Segunda Grande Guerra os soldados nas frentes do Pacífico e milhares de refugiados nos campos da Itália, foram diretamente borrifados com DDT para evitar o tifo, doença que era transmitida por piolhos.

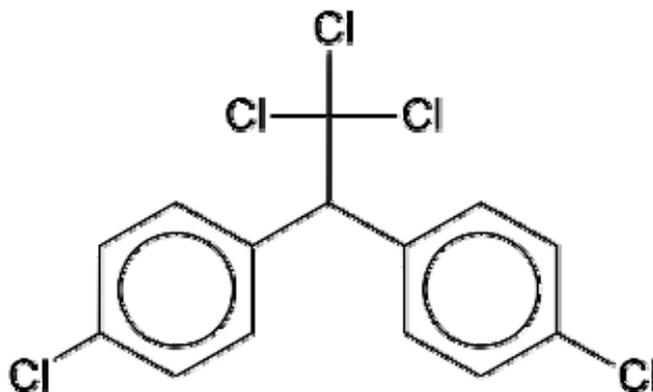


Figura 1.1 – Fórmula estrutural geral do DDT.
Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:DDT.svg>

Devido a sua longa persistência no meio ambiente e, conseqüentemente, sua bioacumulação, seu uso foi proibido em várias regiões do mundo. Em adição a este problema está o fato de muitos insetos terem desenvolvido resistência aos seus efeitos tóxicos. Apesar de banido na maioria dos países, este inseticida ainda é produzido e utilizado em algumas regiões, em escala muito menor, para o controle de graves infestações por vetores da malária (ATSDR, 2002).

O primeiro país a proibir sua utilização foi a Suécia em 1970. No Brasil as primeiras medidas restritivas foram em 1971 através das Portarias nº 356/71, que proibiram a fabricação e comercialização do DDT para uso em animais domésticos, e nº 357/71 que proibiu a utilização de inseticidas organoclorados em todo território nacional para o controle de pragas em pastagens (D'AMATO *et al.*, 2002). Em 1985 foi proibida a comercialização, distribuição e utilização de produtos organoclorados para a agropecuária, em todo território nacional.

No entanto no Brasil e segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), o DDT pode ser utilizado no controle de artrópodes transmissores de doenças, como a malária, desde que determinadas condições sejam cumpridas (D'AMATO *et al.*, 2002).

1.2 - PCB

As bifenilas policloradas (PCB) são compostos químicos que devido a sua propriedade não inflamável, estabilidade química, elevado ponto de ebulição e isolamento elétrico, foram utilizadas em centenas de aplicações industriais e comerciais como: fluidos dielétricos em capacitores e transformadores, retardante de chamas, plastificantes em tintas, pesticidas, plásticos e produtos de borracha, em pigmentos e papéis (WHO, 1976). Estas substâncias foram sintetizadas pela primeira vez em 1864. Porém o início de sua utilização ocorreu somente em 1929 (AZEVEDO e SILVA *et al.*, 2007).

Essas moléculas podem estar em estado líquido como óleos, ou em estado sólido com graxas, e variam entre transparentes até amarelo claro. Alguns PCB são voláteis e podem existir como vapor no ar. São compostos sem odor e sem gosto (WHO, 1992).

As bifenilas policloradas são derivados clorados de uma classe de compostos aromáticos orgânicos caracterizada por dois anéis de benzeno unidos por uma ligação de carbono-carbono (fig. 1.2) (PEREIRA, 2004).

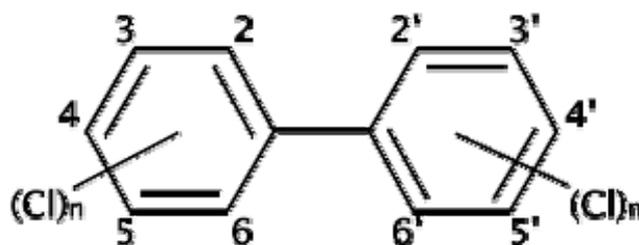


Figura 1.2 – Fórmula estrutural geral do PCB. Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Polychlorinated_biphenyl_structure.svg

A cloração progressiva da bifenila pode levar a formação de 209 diferentes congêneres¹ de PCB que serão diferenciados pela quantidade e localização dos seus

¹Congêneres são todos os compostos que pertencem à mesma classe de substâncias, no caso as bifenilas policloradas. Homólogos são os compostos que possuem o mesmo grau de cloração (bifenilas pentacloradas, bifenilas heptacloradas etc...). Isômeros são os compostos que pertencem ao mesmo grupo de homólogos nos quais os átomos de cloro estão ligados à diferentes posições no corpo da molécula (PEREIRA, 2004).

átomos de cloro. Porém apenas cerca de 130 congêneres são encontrados em produtos comerciais (UNEP, 2002). Estas substâncias foram comercializadas em diversos países com os nomes Aroclor, Clophen, Fenchlor, Phenoclor e Kanechlor. No Brasil ela foi comercializada com o nome de Ascarel (Askarel®) (AZEVEDO e SILVA *et al.*, 2007).

Em 1966 foi realizada a primeira constatação de PCB no meio ambiente (RATCLIFFE, 1967). Na ocasião foram analisadas penas de uma coleção de águias, que continha exemplares coletados desde 1888, e foi possível detectar a presença de PCB a partir de 1942 (JENSEN, 1972). Após a descoberta da presença de PCB no ambiente e da constatação de sua grande persistência, acúmulo e de seus potenciais efeitos tóxicos, diversos países passaram a proibir seu uso e fabricação (<http://chm.pops.int>). O primeiro país a proibir seu uso foi o Japão em 1972, seguido pela Suécia. Os Estados Unidos encerram a sua produção em 1977, a Noruega em 1980, a Finlândia em 1985 e a Dinamarca em 1986. No Brasil a proibição para fabricação, comercialização e uso ocorreu em 1981 através da Portaria Interministerial 19, de 2 de janeiro de 1981 (AZEVEDO e SILVA 2004). Porém permite o funcionamento de equipamentos que utilizam PCB, até a sua substituição ou troca do fluido dielétrico por outro que não utilize PCB. Devido ao grave risco que representa para a saúde humana e o ambiente a resolução nº 9 do CONAMA de 1994, autoriza a exportação de resíduos que contenham PCB (AZEVEDO E SILVA *et al.*, 2007).

1.3 – Contaminação e Dispersão no Ambiente

Não existem fontes naturais de emissão de DDT e PCB. Toda contaminação ocorreu através de ações antropogênicas.

Todo o DDT encontrado no solo, na água e no ar é proveniente da sua produção e utilização durante as décadas de 1940 até o início da década de 1970 (WHO, 1979). Neste período grandes quantidades de DDT foram utilizadas na agricultura e na agropecuária. No final da década de 1950 foram produzidas mais de 80.000 toneladas, somente nos Estados Unidos. Cerca de 1,2 milhões de toneladas de DDT foram lançadas no meio ambiente através de sua aspersão sobre plantações, animais, ou em ambientes para o controle de vetores transmissores de doenças (ATSDR, 2002).

Mais de 500.000 toneladas de PCB foram fabricadas nos EUA antes do encerramento de sua produção. Cerca de 1,5 milhões de toneladas de PCB foram produzidas entre 1930 e 1971 em todo o mundo. Como principais rotas de

contaminação para o meio ambiente são citados vazamentos de transformadores e de esgotos industriais (JENSEN, 1972). Uma grande parte dos equipamentos que usam PCB ainda estão em uso ou em depósitos aguardando um destino final, e juntamente com a remobilização do PCB retido em sedimentos, representa possíveis fontes de contaminação atual (PEREIRA, 2004).

Os resíduos de DDT e PCB presentes no ambiente ou na biota podem ser dispersos por grandes distâncias carregadas pelo vento, pela água ou por organismos vivos. O transporte através da atmosfera é a principal forma de dispersão destes poluentes (PEREIRA, 2004; AZEVEDO E SILVA *et al.*, 2007).

Após sua liberação no ambiente os POPs podem evaporar entrando na atmosfera onde podem permanecer tanto na fase gasosa, quanto adsorvidos ao material particulado. Nessas condições esses compostos podem ser transportados por grandes distâncias tornando a se condensar e depositar em regiões mais frias. A volatilidade de cada composto e a temperatura ambiente são os principais fatores que influenciarão a sua dispersão e conseqüente deposição. Esse processo é conhecido como destilação global e é responsável pela formação de um gradiente latitudinal, com compostos menos voláteis permanecendo próximos ao equador, ou de suas fontes de emissão, e compostos mais voláteis sendo dispersos a grandes distâncias e se depositando em regiões mais frias como os pólos e as altas montanhas, distantes de suas fontes de emissão (fig. 1.3) (WANIA & MACKAY, 1993; SIMONICH & HITES, 1995; HARNER, 1997).

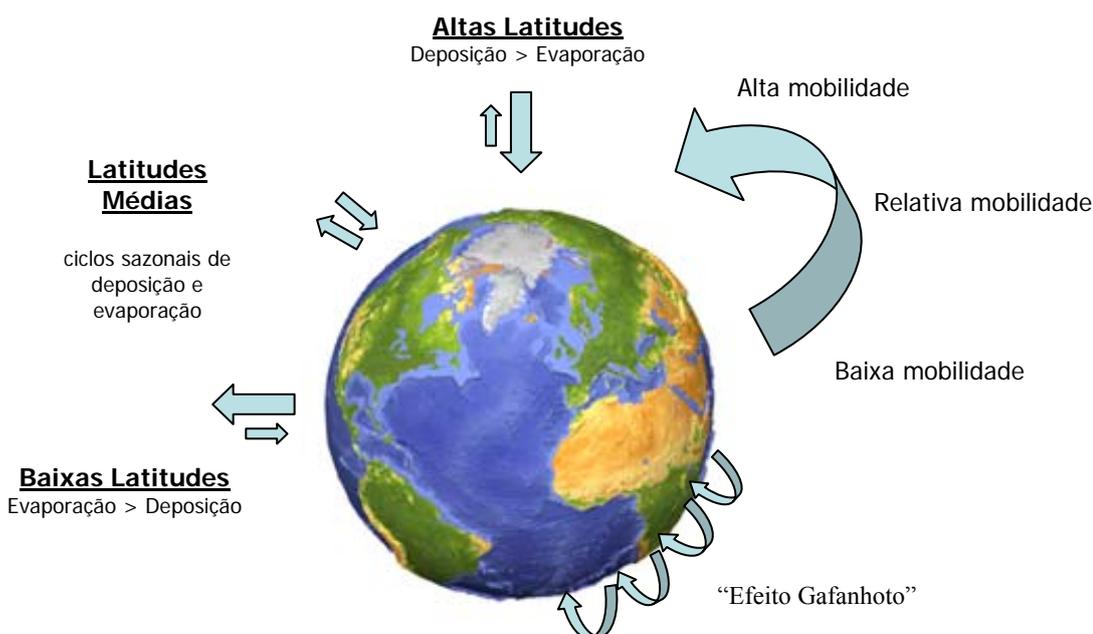


Figura 1.3 – Esquema demonstrativo da forma de atuação da Destilação Global. Retirado de Wania & MacKay (1996).

O processo de evaporação, transporte, condensação e deposição no solo, na água, ou na vegetação pode se repetir inúmeras vezes, fazendo com que os poluentes viajem pelo globo terrestre aos pulos, criando um fenômeno chamado efeito gafanhoto. (WANIA & MACKAY, 1996)

O DDT e PCB com grande número de átomos de cloro em sua molécula, apresentam baixa volatilidade (WANIA & MACKAY, 1993).

O DDT pode chegar aos corpos d'água pela precipitação atmosférica, aplicação direta, ou através de camadas superficiais do solo que são carregadas para o meio aquático pela ação das chuvas. Por se ligar fortemente à matéria orgânica que recobre os sedimentos, a maior parte do DDT fica retida nas camadas superficiais do solo. O tempo de meia vida do DDT em ambiente aquáticos é de 56 dias para lagos e 28 dias em rios. As principais formas de eliminação são a volatilização, a fotodegradação e a adsorção as partículas suspensas no meio e conseqüente sedimentação. Estudos realizados no Reino Unido demonstraram que a degradação em sedimentos estuarinos ocorre em 46 dias. Estima-se que apenas quantidades muito pequenas cheguem a águas subterrâneas (WHO, 1989).

No solo a degradação ocorre lentamente com sua quebra em DDE (em condições aeróbicas) e DDD (em condições anaeróbicas). A maior parte de sua degradação é realizada por microrganismos. O tempo de permanência do DDT no solo vai depender de uma série de fatores como temperatura, tipo de solo e umidade do solo. Sua permanência nos trópicos é muito menor devido ao clima, que facilita sua evaporação, a ação de microrganismos e a grande produção de biomassa, que ajuda na dissolução do inseticida pelo ambiente. O DDT é eliminado mais rapidamente de solos inundados ou úmidos. Sua concentração diminui rapidamente logo após a contaminação, com o passar do tempo suas moléculas se depositam em fendas e cavidades microscópicas, onde nem os microrganismos conseguem alcançá-las, dificultando assim o seu processo de biodegradação. Em regiões tropicais o Σ DDT (soma dos metabólitos DDT, DDE e DDD) pode desaparecer menos de um ano após a sua aplicação. Em regiões temperadas, a meia vida do Σ DDT é cinco anos. Porém, em muitas regiões a meia vida do Σ DDT pode ser de até 20, 30 ou mais anos após a aplicação (ATSDR, 2002). Estima-se que o DDT possa permanecer no solo por décadas, ou mesmo por centenas de anos. Todavia, existem novas e crescentes evidências de que em determinadas condições ambientais favoráveis, como a biodegradação anaeróbica, o DDT pode ser rapidamente degradado, reduzindo sua concentração a 1% após 12 semanas de incubação (WHO, 1979).

As propriedades físicas, químicas e biológicas do DDT e de seus metabólitos fazem com que sejam rapidamente absorvidos pelos organismos. As taxas de acumulação variam entre as espécies, de acordo com a concentração, condições ambientais e o tempo de exposição (VIEIRA *et al.*, 2001).

Segundo D'Amato *et al.* (2002), o DDT é absorvido a partir do meio circundante, principalmente através da alimentação, e é rapidamente acumulado no tecido adiposo devido a sua grande lipossolubilidade. Como exemplo podemos citar as aves, que são expostas ao DDT principalmente através da cadeia alimentar, pela predação de espécies aquáticas ou terrestres (peixes, invertebrados e outras aves) contaminadas com resíduos de DDT.

Ainda segundo D'Amato *et al.* (2002), aparentemente o DDT não é absorvido ou armazenado de forma significativa pelas plantas. A substância não foi absorvida por plantas de alfafa ou soja, e apenas quantidades traço de DDT foram observadas em cenouras e rabanetes cultivados em solos tratados com DDT. Em plantas de arroz foi observada alguma acumulação, concentrada principalmente nas raízes.

Por ser uma substância de degradação lenta e muito lipossolúvel, o DDT e seus metabólitos são bioacumulados ao longo da cadeia trófica, apresentando maiores concentrações nos organismos de nível trófico mais elevado. No entanto sua acumulação será influenciada pela quantidade de tecido adiposo, a posição na cadeia trófica e o hábito alimentar do organismo em questão (CONNELL, 1987).

Os PCB são contaminantes ambientais distribuídos por todo planeta e podem ser encontrados em todos os compartimentos ambientais. A maior parte do PCB presente no meio ambiente se encontra no ambientes aquáticos. Devido ao grande controle imposto ao seu uso, a contaminação atual ocorre através dos compostos já presentes no ambiente. Estes compostos podem ser remobilizados do solo ou sedimento e através de sua evaporação para a atmosfera serão novamente precipitados em diferentes ambientes. O grau de volatilização e degradação varia muito entre seus congêneres (fig. 1.4), fazendo com que a mistura de PCB no ambiente seja alterada (WHO, 1992). Devido a sua baixa taxa de degradação e a permanente possibilidade de remobilização destes compostos, as concentrações de PCB tendem a aumentar nos ambientes marinhos (FROESCHEIS *et al.*, 2000).

De acordo com Solé *et al.* (2001), compostos organoclorados como os PCB, chegam ao ambiente marinho costeiro através de rios que recebem descargas industriais

e pelo escoamento das águas superficiais, e às regiões oceânicas pela deposição atmosférica.

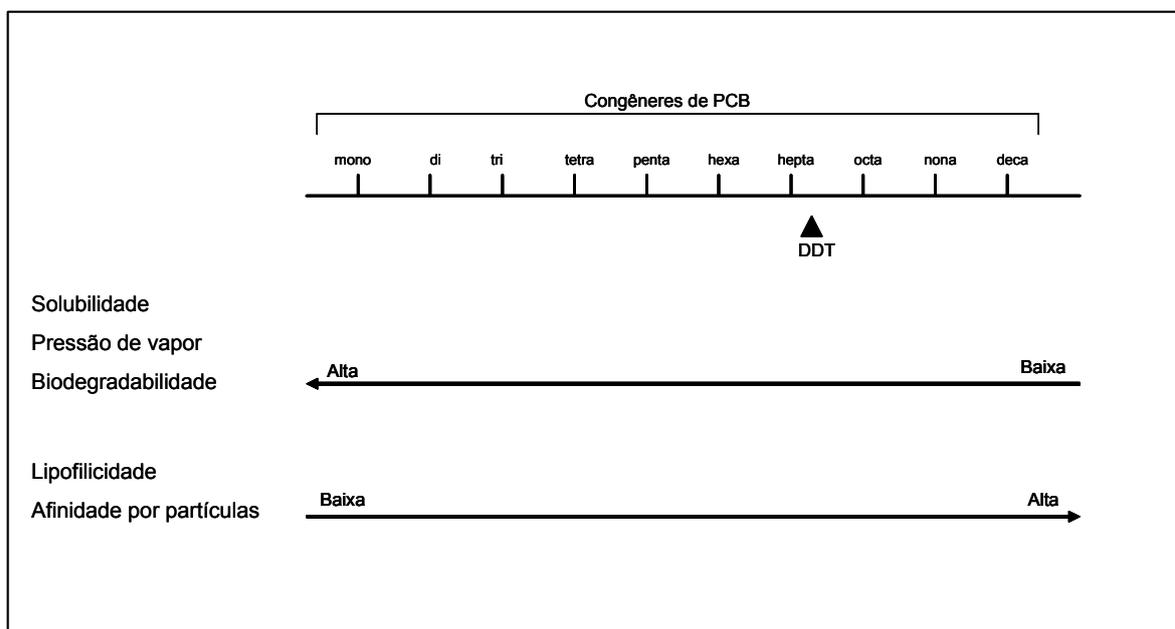


Figura 1.4 – Propriedades gerais dos organoclorados. Loganathan & Kannan, 1994 *apud* Torres, 1998.

Uma vez no ambiente aquático os PCB irão se adsorver ao material particulado e estarão presentes em quantidades bem menores na coluna d'água. A adsorção ao material particulado pode manter os PCB imobilizados por longo tempo, transformando os sedimentos de ambientes aquáticos em reservatórios destas substâncias (TANABE & TATSUKAWA, 1983 *apud* SOLÉ *et al.*, 2001). Apesar disto a remobilização destes contaminantes pode ocorrer através de ações físicas, ou pela atividade de organismos bentônicos (SOLÉ *et al.*, 2001).

Segundo Azevedo e Silva *et al.* (2007), os PCB entram em ambientes dulcícolas através das mesmas vias de contaminação dos ambientes marinhos. Devido a sua grande afinidade com a matéria orgânica, estabelece ligações muito estáveis com o sedimento e o solo, o que reduz a contaminação de lençóis freáticos.

Após seu lançamento no ambiente aquático, os PCB poderão evaporar e entrar na atmosfera onde sua tendência a adsorver a partículas aumenta com o grau de cloração da substância (fig. 1.2). Sua ampla distribuição global indica que a atmosfera é seu principal meio de dispersão (PEREIRA, 2004).

Quanto menos átomos de cloro a molécula de PCB tiver maior será a sua biodegradabilidade. As moléculas maiores são transformadas em moléculas menores em

condições anaeróbicas, e então podem ser biodegradadas por processos aeróbicos (TANABE *et al.*, 1987).

Quanto maior o número de átomos de cloro em um determinado congêner de PCB maior será a sua resistência a degradação (fig. 1.2). O processo de transformação das moléculas PCB mais importante ocorre na atmosfera quando este está na forma de vapor e reage com as hidroxilas formadas pela luz do sol. O tempo estimado de meia-vida desta reação na atmosfera pode variar entre 10 dias, para um monoclorobifenil, a um ano e meio, para o heptaclorobifenil. No meio aquático o principal processo de degradação de PCB parece ser a fotólise, sendo a degradação pela hidrólise e a oxidação muito pequenas (WHO, 1992).

PCB são substâncias praticamente insolúveis em água, porém se dissolvem facilmente em gorduras e compostos orgânicos, sendo facilmente absorvido por tecidos adiposos (WHO, 1992). A transferência dos PCB para os animais ocorre através da ingestão. O grau de bioacumulação em tecidos adiposos está relacionado com o tempo de exposição e estrutura química do composto. Em geral os compostos com maior número de átomos de cloro são absorvidos mais facilmente. A bioacumulação nos níveis tróficos mais elevados apresenta uma maior proporção de PCB com maior número de átomos de cloro. A absorção de PCB pelas plantas é muito reduzida (PEREIRA, 2004).

Os efeitos tóxicos dos compostos de PCB em animais são muito variados. Em aves os principais efeitos observados foram a redução da taxa de eclosão e toxicidade embrionária. Não existem evidências de que PCB possam influenciar na espessura da casca dos ovos. Porém podem ocorrer alterações de comportamento e nas taxas de secreção de hormônios (WHO, 1992).

1.4 – Substâncias Tóxicas Persistentes e seus efeitos sobre as Aves

As colônias reprodutivas de aves piscívoras podem agir como excelentes locais de biomonitoramento. Por serem predadores de topo de cadeia estas aves irão acumular e concentrar poluentes orgânicos presentes no meio ambiente. Estas concentrações serão transferidas para seus ovos e filhotes, e esta transferência poderá ser identificada, observada e estudada em suas colônias reprodutivas (VERMEER & PEAKALL, 1977; WALKER, 1990; BURGER & GOCHFELD, 2004).

Em 1967, observando colônias reprodutivas, Ratcliffe reportou pela primeira vez a redução da espessura da casca do ovo de *Accipiter nisus*, *Falco peregrinus* e *Aquila chrysaetos*, através do índice de Ratcliffe (I). Ele sugere que estas alterações podem ser causadas por substâncias químicas (DDT) que desregulam os hormônios (no caso o estrogênio e o hormônio da paratireóide) que controlam o metabolismo do cálcio em aves.

Hickey & Anderson (1968) acreditam que a redução da espessura e do peso da casca de ovo pode ser provocada pelo desarranjo no metabolismo ou mobilização do cálcio. Este desajuste pode ser provocado pela quebra de esteróides por enzimas microsossomais hepáticas, induzida pela exposição a baixos níveis de hidrocarbonetos clorados na dieta. Os autores relatam a redução da espessura da casca do ovo de várias aves de rapina. Prestt *et al.* (1970), também sugerem que a redução na espessura da casca seja causada por enzimas hidroxilantes no fígado, porém nesse caso provocada pelo PCB.

Jefferies & French (1971), realizaram experimentos oferecendo uma dieta com DDT em várias concentrações diferentes. Foi observado que as aves com concentrações altas de DDT sofreram com hipotireoidismo, que provoca a redução na espessura da casca do ovo. Eles supõem que o hipotireoidismo pode ser provocado pela ação intratireoidiana do DDT interferindo na síntese de hormônios da tireóide, ou através da redução do transporte de tiroxina pelas proteínas ligantes no plasma. Porém este efeito não é sempre observado, pois os efeitos de substâncias organocloradas sobre a espessura da casca do ovo vão depender da dose e da espécie em questão (JEFFERIES & FRENCH, 1971).

Segundo Cooke (1973), os efeitos tóxicos de substâncias organocloradas podem afetar muitos mecanismos importantes na formação da casca do ovo como: o metabolismo de cálcio, o carbonato disponível no lúmen da glândula da casca, o funcionamento das glândulas tireóide e adrenais, e alteração na matéria orgânica incorporada à casca em formação. O grau com que cada mecanismo afetado contribui para a redução da espessura da casca do ovo vai depender da espécie estudada e das condições ambientais. Não existem evidências que comprovem a predominância de alguns mecanismos sobre outros.

Em 1977 Friedenbach & Davison tentaram relacionar a redução da secreção de cálcio pela glândula da casca a alteração da estrutura de cílios do epitélio desta

glândula. Porém essa alteração ocorre tanto em espécies sensíveis, quanto em espécies não sensíveis à poluentes orgânicos.

Cooke (1979a) analisou as alterações ocorridas na estrutura da casca de ovo de *Sula bassana*, *Phalacrocorax aristotelis* e *Larus marinus*. No caso de *S. bassana* a redução da espessura da casca do ovo é causada pela redução da cobertura da casca que é característica de algumas espécies. Essa redução ocorre em ovos com concentrações de DDE altas e baixas. Ele acredita que essa redução pode ser causada tanto pela pouca disponibilidade de cálcio, o que leva a redução da última camada, quanto pela interrupção prematura do processo de formação da casca.

Cooke (1979b) analisou uma série de características na casca de *Accipiter nisus* e de *Falco peregrinus* e constatou que ocorreu uma redução proporcional na camada mamilar e na camada paliçádica. Este resultado sugere que o DDE provoca uma redução na taxa de deposição de cálcio.

Em 1978 surgiram as primeiras evidências de que o DDE e não o Σ PCB é o responsável pela redução na espessura da casca. Neste ano Spitzer *et al.* reportaram a recuperação do sucesso reprodutivo da colônia de *Pandion haliaetus* junto com a redução nas concentrações de DDE sem, no entanto haver alteração nos níveis de PCB. Greenburg *et al.* (1979) observaram que indivíduos de *Anas platyrhynchos* mantidos com dietas contendo DDE, ou PCB, ou uma mistura dos dois, apresentaram diferentes alterações na estrutura da casca de seus ovos. Os indivíduos alimentados com DDE ou DDE mais PCB apresentaram uma redução significativa na casca do ovo, ao passo que as cascas dos indivíduos alimentados apenas com PCB foram similares às cascas encontradas no grupo de controle.

Os estudos realizados por McArthur *et al.* (1983), começaram a demonstrar quais são os efeitos das altas concentrações de PCB em ovos. Eles estudaram o efeito de misturas de DDE, PCB, mirex e photomirex sobre o comportamento e a regulação de hormônio em *Streptopelia risoria*, e encontraram que os comportamentos de corte, confecção do ninho, incubação e cuidado com a prole são alterados. Estas alterações modificam o sucesso reprodutivo, aumentam o custo energético para a população e alteram o “fitness” reprodutivo dos indivíduos contaminados.

Lundholm (1987) fez uma revisão analisando as funções bioquímicas da glândula da casca e o efeito do DDE sobre o funcionamento desta glândula. Neste trabalho ele concluiu que a redução da espessura da casca do ovo é apenas um de muitos efeitos do DDE sobre a mucosa da glândula da casca. Este efeito é provocado pela

redução da secreção ou translocação de Ca^+ das células da mucosa para a cavidade da glândula.

Peakall e Lincer (1996), concluíram que o PCB pode causar algum grau de redução em cascas de ovos de algumas espécies, porém somente com doses muito elevadas. Ao passo que, diversos estudos comprovaram a redução provocada pelo DDE com dosagens menores e mais realísticas.

Em 1997 Lundholm reafirmou que a redução na espessura das cascas é um efeito causado especificamente pelo DDE em concentrações baixas. Segundo este trabalho, este metabólito está envolvido na inibição da síntese de prostaglandina na mucosa da glândula da casca.

1.5 - O Atobá-marrom, *Sula leucogaster*

Os atobás (Família Sulidae) são aves marinhas tropicais, amplamente distribuídas nos oceanos, desde o sub-antártico, passando pelos trópicos, até o Ártico (fig. 1.5). São aves de vida longa, altamente coloniais, que exibem fidelidade a sua área natal (NELSON 1978).

Sula leucogaster é uma espécie tropical e subtropical, a mais numerosa e amplamente distribuída da família. Esta característica possibilita a realização de estudos com uma única espécie, que pode ser encontrada em diferentes regiões a longo da costa brasileira, facilitando assim a comparação dos dados obtidos em diferentes localidades. Nelson (1978) menciona mais de 150 colônias reprodutivas ao redor do mundo. Na América do Sul, atinge o Paraná e Santa Catarina, podendo chegar até a Argentina. Reproduzem-se em ilhas costeiras ou oceânicas e forrageiam perto da costa e do local de nidificação (NELSON, 1978). Ainda segundo Nelson (1978) os indivíduos jovens passam seus primeiros anos de vida realizando deslocamentos em um raio de até 2.000 km de seu local de origem, porém tendem a retornar à este local para a reprodução, permanecendo fiéis ao local de reprodução.

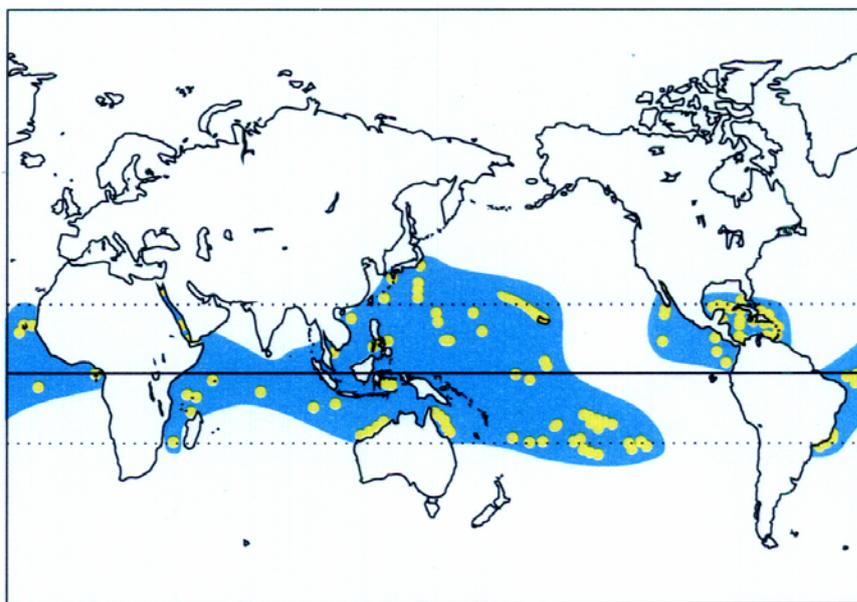


Figura 1.5 – Distribuição geográfica do atobá-marrom (*Sula leucogaster*) em azul, e locais de reprodução em amarelo. Del Hoyo *et al*, 1992.

Estas aves são predadores de topo de cadeia e sua dieta consiste principalmente de peixes-voadores e lulas (NELSON, 1978). Esta característica faz com que sejam agentes de biomagnificação e bioacumulação de STP. Segundo Kohlrausch (2003) no arquipélago de São Pedro e São Paulo 90% da dieta de *S. leucogaster* constitui-se de três espécies de peixes-voadores de hábito migratório. Em Abrolhos, das três principais espécies de peixe que compõem a dieta do atobá-marrom, uma possui hábito migratório e representou 15,9% dos itens de sua dieta (ALVES *et al.*, 2004). De acordo com Coelho *et al.* (2004), a dieta do atobá-marrom na Ilha de Cabo Frio (RJ) apresenta uma grande riqueza de espécies, sendo composta principalmente por espécies bentônicas. Este fato demonstra uma grande influência da atividade pesqueira na dieta destas aves, com o descarte de espécies de baixo valor comercial funcionando como uma oferta alternativa de alimentos. Não existem estudos sobre a dieta dos indivíduos que nidificam nas ilhas Cagarras, porém é possível prever que sua dieta também poderá ser influenciada por atividades antrópicas como a pesca, uma vez que é observado um movimento diário em direção à baía de Guanabara onde existe atividade pesqueira (obs. pess.).



Figura 1.6 – Casal de atobá-marrom (*Sula leucogaster*) no arquipélago de São Pedro e São Paulo. A fêmea (esquerda) possui a região perioftálmica amarela-clara com uma mancha anegrada na frete do olho, bico e pés rosados. O macho (direita) possui região perioftálmica azulada-escura, bico e pés azulados, geralmente são menores do que as fêmeas (SICK, 1997). Foto: Larissa Cunha.

A fêmea geralmente coloca dois ovos por ninhada. O período de incubação é de aproximadamente 42 dias (SICK, 1984). Contudo, na maior parte dos casos apenas um filhote sobrevive. O segundo ovo é o “ovo de segurança”, pois se o primeiro ovo ou filhote é perdido, a tentativa de reprodução pode continuar com uma pequena ou nenhuma interrupção de tempo, sem necessidade de recomeçar todo o processo (SIMMONS, 1967, *apud* BAUMGARTEN, 2003). Após o nascimento do primeiro filhote, em alguns dias o segundo ovo é deslocado para fora do ninho por este filhote, caracterizando o fratricídio. Nelson (1978) afirma que nos sulideos a taxa de infertilidade dos ovos é muito alta e, quando todos os ovos ou filhotes são perdidos, estes podem ser repostos em apenas cinco semanas. A porcentagem de reposição de ovos ou filhotes perdidos é um pouco inferior a 50% no Atol de Kure (Havai) e igual a 87% nas Ilhas Ascensão (NELSON, 1978).

Para a formação dos ovos a fêmea mobiliza uma grande quantidade de gordura armazenada em seu organismo. Desta forma as STP armazenadas em seus tecidos adiposos serão transferidas para os ovos (INGEBRIGTSEN *et al.*, 1984 *apud* GABRIELSEN *et al.*, 1995). Este fato torna os ovos desta ave bons bioindicadores, pois refletem o grau de contaminação da fêmea e do ambiente. Além disso, o possível prejuízo causado por sua coleta para análise, caso seja um ovo fértil, pode ser amenizado pelo ovo de segurança ou uma nova postura.

2 - Objetivos

- Quantificar DDT e seus metabólitos, e os congêneres de PCB em ovos do atobá-marrom, *Sula leucogaster* (utilizado como bioindicador ambiental), em três arquipélagos da costa brasileira.

- Investigar se a presença destes poluentes provoca alterações nas cascas dos ovos do atobá-marrom (*Sula leucogaster*).

3 - Hipótese

- A concentração dos poluentes orgânicos estudados será menor nas localidades mais distante de centros urbanos, aumentando em localidades mais próximas.

- Em localidades com altas concentrações de DDE a casca do ovo do atobá-marrom terá uma espessura menor.

4 - Área de Estudo

Este estudo foi realizado em três áreas de reprodução do atobá-marrom localizadas ao longo da costa brasileira (figura 4.1) descritas a seguir.

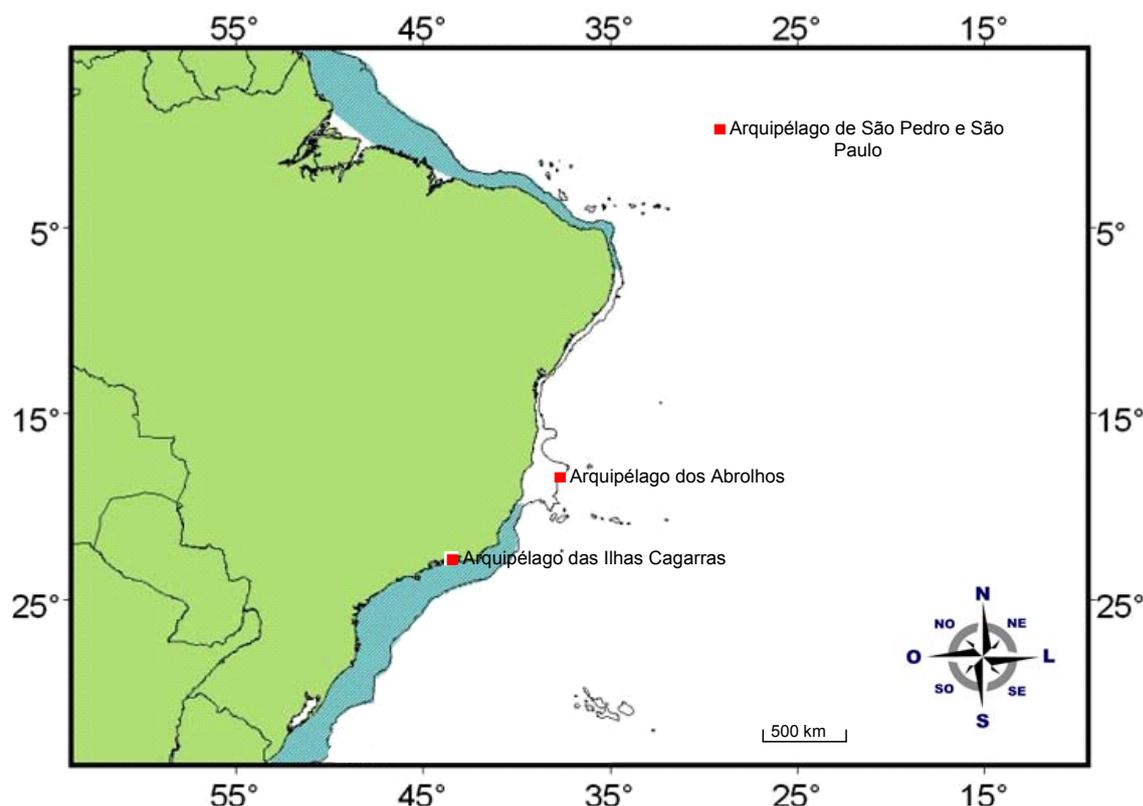


Figura 4.1 – Localização das três áreas de estudo amostradas, onde se reproduz o atobá-marrom (*Sula leucogaster*).

Arquipélago de São Pedro e São Paulo

O arquipélago de São Pedro e São Paulo é formado por um grupo de cinco ilhotas situadas no Oceano Atlântico a $00^{\circ} 55' N$ e $29^{\circ} 21' W$ e está situado a cerca de 1.010 km da cidade de Natal (RN), sendo o único conjunto de ilhas oceânicas do país situado no Hemisfério Norte (MORAES, 1996 *apud* BAUMGARTEN, 2003). Em 05/06/1986 foi declarado Área de Proteção Ambiental (APA) pelo decreto n^o 92.755.

Corresponde ao pico de uma montanha submersa com base em quatro mil metros de profundidade. Sua formação se deu a partir de atividades vulcânicas originadas da fissura de São Paulo, uma das fissuras transversais à cadeia mesoocênica presentes na crosta terrestre. O clima da região é equatorial, com temperatura anual média de $25,2^{\circ} C$ ($17,3$ a $39^{\circ} C$) e umidade relativa do ar média de 80,3%

(KOHLRAUSCH, 2003). A área emersa do arquipélago é de 1,7 km². O local é desprovido de praias e água potável. A vegetação é rasteira e restrita a uma área pequena da ilha principal, Belmonte (BOTH, 2001).

Em 1998, foi inaugurada a Estação Científica na Ilha Belmonte, dando o início do Programa de Arquipélago São Pedro e São Paulo (Pro-Arquipélago) sob administração da Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar (SECIRM). Este programa promove a presença permanente de um grupo de quatro cientistas na Estação Científica que é substituído a cada 15 dias (SOUZA, 2007).

Três espécies de aves marinhas utilizam a área para reprodução, o atobá-marrom (*Sula leucogaster*), a Viuvinha-marrom (*Anous stolidus*) e a Viuvinha-negra (*A. minutus*) (SICK, 1984). A colônia reprodutiva do atobá-marrom permanece no local durante o ano todo, e apresenta o pico reprodutivo entre janeiro e junho (BAUMGARTEN, 2003).

A população do Arquipélago São Pedro e São Paulo, por estar muito distante de regiões habitadas ou de aplicação de poluentes orgânicos persistentes torna-se uma área de grande interesse, para qual espera-se encontrar o menor índice de contaminação e influência destes poluentes.

Arquipélago dos Abrolhos

O Arquipélago dos Abrolhos, situado a 17° 58' S e 38° 42' W, a 70 km do litoral sul da Bahia, é constituído por cinco ilhas vulcânicas – Santa Bárbara, Redonda, Sueste, Siriba e Guarita. O ambiente insular é dominado por vegetação de pequeno porte, basicamente por gramíneas e herbáceas, com ocorrência de algumas espécies exóticas. São encontrados alguns coqueiros nas ilhas, introduzidos por antigos moradores (IBAMA/FUNATURA, 1991).

A fauna terrestre é relativamente pobre, reflexo da limitação ambiental – pouco espaço disponível e fontes alimentares reduzidas. As aves representam o grupo mais abundante e diversificado no Arquipélago dos Abrolhos, sendo um dos sítios reprodutivos mais importantes para espécies de aves marinhas na costa brasileira. São registradas 43 espécies de aves para o arquipélago, porém apenas sete espécies de aves marinhas reproduzem-se nas ilhas: o atobá-marrom, o atobá-mascarado (*S. dactylatra*), o rabo-de-palha-de-bico-vermelho (*Phaethon aethereus*), o rabo-de-palha-de-bico-amarelo (*P. lepturus*), a fragata (*F. magnificens*), a viuvinha-marrom (*A. stolidus*) e o trinta-réis-de-manto-negro (*S. fuscata*) (BAUMGARTEN, 2003).

Em Abrolhos, *Sula leucogaster* nidifica principalmente em regiões de rochas perto do mar e em penhascos, nas ilhas Redonda, Sueste e Santa Bárbara.

O arquipélago dos Abrolhos recebeu o status de Parque Nacional Marinho pelo decreto nº 88.218, de 6 de abril de 1983 (http://www.ibama.gov.br/parna_abrolhos). A população do Arquipélago dos Abrolhos, apesar de localizado a uma distância razoável do continente, deve sofrer alguma influência dos poluentes orgânicos persistentes, já que estes apresentam grande capacidade de dispersão.

Arquipélago das Ilhas Cagarras

O arquipélago das Ilhas Cagarras é formado por um conjunto de quatro ilhas - Palmas, Comprida, Cagarra Grande e Filhote da Cagarra, e duas ilhotas - Matias e Praça Onze, situado a 23° 02' S e 43° 12' W, a 4 km do litoral do município do Rio de Janeiro (RANGEL *et al.*, 2007).

O arquipélago possui uma fauna marinha e terrestre diversificada, com diversas espécies de aves que utilizam a Ilha Cagarra Grande para nidificação. O arquipélago não possui fonte natural de água potável. Sua vegetação é predominantemente herbáceo-arbustiva. O arquipélago foi transformado em Área de Relevante Interesse Ecológico pela Resolução CONAMA nº 011, de 1989. Atualmente, está em tramite no Congresso Nacional o Projeto de Lei no 1.683-b de 2003 que prevê a sua transformação em Monumento Natural, com a finalidade de preservar os remanescentes do ecossistema insular da Mata Atlântica, as belezas cênicas e a área de refúgio e nidificação de aves marinhas migratórias (RODRIGUES *et al.*, 2007).

Segundo Rodrigues *et al.* (2007), a proximidade do arquipélago a um grande centro urbano faz com que o arquipélago seja frequentemente perturbado pela visitação humana. Dentre as atividades predatórias destaca-se a pesca de arrasto. Durante as coletas de material do presente estudo foi possível observar a presença, quase constante, de pescadores que lá deixam todo o lixo produzido durante a sua estadia.

O arquipélago recebe a descarga de 6,5 m³/s de esgoto sanitário pelo emissário submarino de Ipanema, a menos de 2 km das ilhas. E está sob forte influência das águas fortemente eutrofizadas da Baía de Guanabara, que recebe o esgoto doméstico e industrial de 16 municípios, que representam uma população de 11 milhões de habitantes (RANGEL *et al.*, 2007).

5 - Material e Métodos

5.1 - Coleta das Amostras

Para que a amostragem representasse melhor a taxa de contaminação da colônia apenas um ovo por ninho foi coletado. Segundo Aurigi *et al.* (2000), o desenvolvimento embrionário, ou o processo de decomposição em ovos podres, pode levar a uma possível redução das concentrações dos poluentes analisados. E ainda de acordo com Cooke (1979a), embriões podem utilizar parte do material da casca para seu desenvolvimento, fato que pode alterar a análise da estrutura da casca. Para evitar estas influências nas análises realizadas apenas ovos recém postos foram coletados. Para a verificação do estágio de incubação dos ovos foi utilizada a técnica de imersão descrita por Castiglioni & Gonzaga (1999), onde eles foram submersos em água potável à temperatura ambiente. Apenas os ovos que permaneceram deitados no fundo do recipiente foram coletados. Os ovos cujos pólos rombos apresentaram alguma inclinação em direção a superfície da água, indicando um estágio avançado de desenvolvimento embrionário, foram secos e recolocados em seus ninhos.

Os ovos coletados foram pesados com balança tipo dinamômetro Pesola 100g com precisão de 1g. O comprimento e a largura de cada ovo foi medida com paquímetro digital Mitutoyo com precisão de 0,02 mm. Após a coleta os ovos foram embrulhados em papel alumínio e refrigerados a 4° C até seu armazenamento definitivo a -20° C em freezer no Laboratório de Radioisótopos Eduardo Pena Franca, no Instituto de Biofísica da UFRJ.

As coletas foram realizadas entre janeiro e maio de 2007. Foram coletados 30 ovos por localidade. Porém, devido a diversos problemas técnicos ocorridos ao longo deste trabalho, apenas 8 ovos por localidade foram analisados.

5.2 - Preparação das Amostras

A metodologia utilizada para a preparação das amostras foi baseada em Vieira (2000) com algumas adaptações feitas ao longo do processo para corrigir dificuldades encontradas durante a preparação.

Os reagentes e substâncias químicas utilizadas foram:

Extran neutro

Acetona P.A.R.

N-hexano P.A.R.

Sulfato de sódio P.A.R.

Diclorometano P.A.R.

Isooctano P.A.R.

Ácido sulfúrico 96% P.A.

Florisil de 60 a 100 mesh (silicato de magnésio)

As amostras foram preparadas e analisadas utilizando apenas material de vidro ou metal para evitar uma possível contaminação por compostos químicos liberados por materiais plásticos. Todo material utilizado na preparação e análise das amostras foi lavado com detergente de uso doméstico e permaneceu em banho de imersão, preparado com água destilada e Extran neutro a 5 %, por 12 horas. Após o banho o material foi enxaguado com água destilada e deionizada, e seco a temperatura ambiente. Para garantir a remoção de qualquer resíduo de água todo material foi enxaguado 3 vezes com acetona. Em seguida, para retirar os resíduos de acetona o material foi enxaguado 3 vezes com n-hexano. Para remoção de qualquer impureza o papel de filtro utilizado foi previamente extraído em aparelho soxhlet com uma solução de n-hexano:diclorometano (1:1), por 4 horas.

O ovo foi descongelado em copo de vidro à temperatura ambiente por 24 horas. Dado o seu alto teor de lipídios, somente a gema foi analisada. A gema foi homogeneizada com um bastão de vidro para garantir que uma proporção igual de seus componentes e poluentes fossem utilizadas. Dois a três gramas da gema foram misturados com aproximadamente 23 g de sulfato de sódio descontaminado e ativado em forno mufla a 450° C por 12 horas. Essa mistura permaneceu em repouso por 1 hora para permitir que toda a água presente na amostra fosse absorvida pelo sulfato de sódio. Quando necessário mais sulfato de sódio foi acrescentado, até que a mistura estivesse totalmente seca, formando um pó seco e solto.

Esta mistura foi embrulhada em papel de filtro com auxílio de pinças de metal e colocada em aparelho soxhlet acoplado a um condensador e um balão de vidro de 25 ml aquecido por manta térmica, conforme a figura 1. A amostra foi extraída por 8 horas com uma solução de n-hexano:diclorometano (3:1).

| | |
|----------------------|--|
| Extração | <ul style="list-style-type: none"> - Homogeneização: 2 g de gema + 23 g Na₂SO₄ - Soxhlet: 8 horas com 25 mL n-hexano:diclorometano (3:1) |
| Purificação | <ul style="list-style-type: none"> - 6 mL de amostra + 4 mL H₂SO₄ |
| Fracionamento | <ul style="list-style-type: none"> - Coluna aberta com 4 g florisil + 2 g Na₂SO₄ - F1: eluição com 11,5 mL de n-hexano - F2: eluição com 15 mL n-hexano:diclorometano (1:1) |
| Análise | <ul style="list-style-type: none"> - CG-DCE - HP 6890 - coluna DB-5 60 m de comprimento; 0,25 mm de DI e 0,25 µm de espessura de filme. - Corrida de 78 min. |

Figura 5.1 – Fluxograma do processo de extração dos analitos da amostra.

Após a extração, a amostra foi reduzida a 1 mL em um evaporador rotatório. Para evitar que toda a amostra fosse evaporada foi acrescentado 1 mL de iso-octano. Esse extrato foi retirado do balão e colocado em tubo graduado. O balão foi enxaguado 3 vezes com 2 mL de n-hexano. O extrato foi igualado a 8 mL e uma alíquota de 1 mL foi retirada para a quantificação de lipídeos da gema.

Para a digestão da gordura presente na amostra o extrato foi novamente reduzido a 1 mL com corrente de nitrogênio e transferido para tubo de centrífuga com tampas de rosca preenchido com 4 mL de ácido sulfúrico. Para retirar o material aderido na borda do tubo graduado ele foi preenchido com 1 mL de n-hexano e agitado no vortex. Este processo foi repetido três vezes. O extrato e o ácido sulfúrico foram homogeneizados manualmente por 1 minuto e centrifugados a velocidade 5.000 rpm durante 4 horas. Esse foi o tempo necessário para que toda emulsão, formada entre o solvente com os analitos e o ácido sulfúrico com a gordura, fosse desfeita.

O primeiro sobrenadante foi retirado e colocado em tubo graduado. Para garantir que todos os analitos fossem retirados da amostra digerida foram acrescentados mais 2

mL n-hexano e a mistura foi novamente agitada manualmente por 1 minuto. Este material foi centrifugado novamente por 4 horas.

O novo sobrenadante foi adicionado ao anterior e esta mistura foi lavada com 1 mL de água deionizada (Milli-Q Water Sistem®) para garantir que nenhum resíduo de ácido permanecesse na amostra. Após agitação manual por 1 minuto o sobrenadante foi retirado, colocado em tubo graduado e reduzido a aproximadamente 0,5 mL com corrente de nitrogênio.

A amostra foi fracionada em coluna cromatográfica de vidro preenchida com 4 g de florisil e 2g de sulfato de sódio anidro, previamente descontaminados e ativados em mufla a 450° C por 12 horas. A primeira fração (F1) foi eluída com 11,5 mL de n-hexano. Esta etapa teve o objetivo de retirar qualquer resquício de água presente na amostra. A segunda fração (F2) foi eluída com 15 ml de uma solução de n-hexano:diclorometano (1:1). O fracionamento da amostra separa os compostos organoclorados em duas soluções distintas que quando são injetadas no cromatógrafo produzem cromatogramas menos congestionados, sem a sobreposição de picos, que dificultam a identificação e quantificação das substâncias.

Após o fracionamento 1 mL de iso-octano foi acrescentado para evitar que toda a amostra fosse evaporada no evaporador rotatório, onde as frações foram reduzidas a 1 mL. Cada fração foi transferida para um tubo graduado, e o balão foi enxaguado 3 vezes com 2 mL de n-hexano para garantir que toda amostra fosse retirada. A amostra foi reduzida a 0,5 mL com corrente de nitrogênio e transferida para um vial. O tubo graduado foi enxaguado 1 única vez com 1 mL de n-hexano. A amostra foi armazenada em geladeira a 4° C até a sua análise em cromatógrafo a gás.

Para cada grupo de oito amostras foi feito um branco analítico. Para o branco foram utilizados os mesmos materiais e solventes utilizados na preparação das demais amostras. As amostras do presente trabalho foram analisadas no Instituto de Química Orgânica General - CSIC, Departamento de Análises Instrumentais e Química Ambiental, Madri, Espanha. Para o seu transporte foi necessário evaporar todo o conteúdo do vial com fluxo de nitrogênio. Para a injeção no cromatógrafo as amostras foram resuspendidas e foi acrescentado padrão interno.

5.3 - Preparação da Casca do Ovo

Após retirar o conteúdo do ovo, a casca foi lavada em água corrente para remover o excesso de clara e colocada para secar em temperatura ambiente por 48 horas. Após a secagem a casca foi guardada em saco plástico.

A espessura da casca foi obtida por medição direta e através da utilização do índice de Ratcliffe. Para a medição direta foi utilizado um paquímetro digital da marca Mitutoyo com precisão de 0,02 mm. Foram feitas quatro medições na região equatorial da casca do ovo e a média destes valores foi utilizada nas análises estatísticas.

Para o cálculo do índice de Ratcliffe, utilizado para verificar a espessura da casca do ovo (RATCLIFFE, 1967), foram utilizadas as medidas feitas no momento da coleta de cada ovo e o peso da casca seca. A pesagem da casca foi realizada com uma balança digital Sartorius com precisão de 0,002 mg. A fórmula para o cálculo do índice de Ratcliffe é:

$$I = W/(L \times B);$$

Onde W é o peso da casca em mg, L é o comprimento do ovo em mm e B a largura do ovo em mm.

5.4 - Cálculo do Teor de Lipídeos

Para obter o teor de lipídeos 1 mL da amostra, contendo os solventes e a gordura extraída, foi colocado dentro de um pequeno frasco de vidro previamente pesado. Este frasco foi então colocado dentro de um dessecador para a evaporação dos solventes. Após a total evaporação o frasco foi novamente pesado. O teor de lipídeos então foi calculado para toda a gema (AZEVEDO e SILVA, 2004).

5.5 - Condições Cromatográficas

Todas as análises foram realizadas em um Cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons (CG-DCE) da marca Hewlett-Packard, modelo HP 6890, com fonte radioativa de ⁶³Ni. Foi utilizada uma coluna capilar DB-5 da J&W Scientific (USA) com 60 m de comprimento; 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme.

As injeções de 1 µL foram feitas com o injetor operando sem divisão de fluxo (splitless) por 60 segundos, com a temperatura a 270° C. O gás de arraste utilizado foi nitrogênio ultra puro (99,999%), com o fluxo da purga do septo de 1 mL.min⁻¹ e a vazão do divisor de fluxo (split) de 15 mL.min⁻¹. A temperatura do detector foi de 300° C e o gás auxiliar (make-up) utilizado foi nitrogênio ultra puro (99,999%) com o fluxo de 30 mL.min⁻¹. A rampa utilizada foi baseada em Gomara *et al.* (2008). A programação utilizada iniciou aos 80° C, onde permaneceu por 2 minutos. Em seguida, a temperatura aumentou 3° C min⁻¹ até 250° C, onde se manteve por 5 minutos. Após este período, a temperatura novamente começou a subir até 270° C, a uma taxa de 5° C min⁻¹ e foi mantida por 10 minutos. O tempo total da programação foi de 78 minutos.

5.6 – Limite de Detecção

Para determinar qual seria a menor quantidade de um analito detectável por este procedimento foi estabelecido o limite de detecção. O limite utilizado foi três vezes o desvio padrão dos quatro brancos obtidos nas extrações realizadas. O limite de detecção de cada composto estudado está na tabela 5.1 (Meire, 2006).

| <i>Composto</i> | <i>Limite de Detecção(µg.g⁻¹)</i> |
|-----------------|--|
| PCB-28 | 0,0025 |
| PCB-52 | 0,0052 |
| PCB-95 | 0,0061 |
| PCB-101 | 0,0043 |
| PCB-105 | 0,0000 |
| PCB-114 | 0,0000 |
| PCB-118 | 0,0000 |
| PCB-123 | 0,0004 |
| PCB-132 | 0,0000 |
| PCB-138 | 0,0000 |
| PCB-149 | 0,0010 |
| PCB-153 | 0,0000 |
| PCB-156 | 0,0000 |
| PCB-157 | 0,1295 |
| PCB-167 | 0,0000 |
| PCB-170 | 0,0000 |
| PCB-180 | 0,0000 |
| PCB-183 | 0,0000 |
| PCB-189 | 0,0000 |
| PCB-194 | 0,0000 |
| pp'-DDE | 0,0000 |
| pp'-DDD | 0,0000 |
| pp'-DDT | 0,0076 |

Tabela 5.1 – Limite de detecção dos compostos analisado (µg.g⁻¹).

5.7 – Equivalência Tóxica (TEQ)

A equivalência tóxica (TEQ) da composição dos PCB encontrados em cada localidade amostrada foi calculada utilizando o fator de equivalência tóxica (TEF) dos seguintes PCB indicadores: 105, 114, 118, 123, 156, 167 e 189. O TEQ foi obtido pela soma dos produtos dos PCB indicadores e suas concentrações (VAN DE BERG *et al.*, 1998).

5.8 - Tratamento Estatístico

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa estatístico SigmaPlot 11.0. Para avaliar se a distribuição das concentrações de analitos em cada uma das regiões era normal foi aplicado o teste de Shapiro-Wilk (Teste-W). Nenhuma localidade apresentou distribuição normal de suas concentrações ($P < 0,05$). Assim, para avaliar se existia diferença significativa nas concentrações entre as regiões foi aplicado o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis. O teste de Duncan foi utilizado para avaliar quais grupos de dados diferiam entre si.

Uma vez que os valores do peso, da espessura e do índice de Ratcliffe das cascas dos ovos analisados apresentaram uma distribuição normal (teste de Shapiro-Wilk), foi realizado uma análise ANOVA entre as localidades amostradas para verificar se existia diferença significativa entre estas características das cascas. Para determinar quais localidades eram diferentes entre si foi realizado o teste Tukey. Foi realizada o teste de correlação de Spearman (r_s) para avaliar se havia correlação entre a concentração de DDT e PCB com a espessura, o peso e o índice de Ratcliffe das cascas dos ovos.

6 - Resultados

6.1 - Concentração de Poluentes

As três regiões investigadas neste estudo se mostraram contaminadas com os congêneres de PCB aqui analisados. No Arquipélago de São Pedro e São Paulo foram encontrados 12 congêneres de PCB, em Abrolhos os 18 congêneres e nas Ilhas Cagarras foram registrados 18 congêneres. O \sum DDT e seus metabólitos foram detectados nas três localidades. As concentrações apresentadas aqui estão em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso úmido da gema. Para facilitar a comparação com os resultados apresentados por outros estudos as concentrações não foram normalizadas para lipídios. O teor médio de lipídios das gemas analisadas foi de 27,5 % para os ovos de São Pedro e São Paulo, 21,5 % para os ovos de Abrolhos, e 23,9 % para os ovos das Ilhas Cagarras. Quando as concentrações foram normalizadas estes teores de lipídios não alteraram os resultados obtidos.

As localidades amostradas não apresentaram distribuição normal quanto às concentrações dos poluentes (teste de Shapiro-Wilk, $P < 0,05$). Houve diferença significativa entre as concentrações de poluentes das três localidades amostradas (Kruskal-Wallis, $P = < 0,001$). O teste de Duncan indicou que, tanto para as concentrações de \sum DDT quanto para as concentrações de \sum PCB, as ilhas Cagarras diferem das demais localidades amostradas ($P < 0,05$).

Ao longo do texto o termo \sum DDT será utilizado para designar a soma dos metabólitos DDT, DDD e DDE. E o termo \sum PCB será utilizado para designar a soma dos seguintes PCB: 28, 52, 95, 101, 105, 114, 118, 123, 132, 138, 149, 153, 156, 157, 167, 170, 180, 183, 189 e 194.

Os valores mínimos e máximos, médias e medianas de cada congênere de PCB e dos metabólitos de DDT, encontrados em cada localidade estão listados na tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Concentrações em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de peso úmido, de cada congêner de PCB e do ΣPCB , e de cada metabólito de DDT e ΣDDT , encontradas em cada localidade amostrada. De cima para baixo: valores mínimos e máximos; média e mediana. Para todos os valores $n = 8$.

| <i>Metabólito</i> | <i>São Pedro e São Paulo</i> | <i>Abrolhos</i> | <i>Ilhas Cagarras</i> |
|-------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| PCB-28 | ND | 0,0038 – 0,0051 0,0046 0,0049 | 0,2635 – 0,7530 0,4346 0,3783 |
| PCB-52 | ND | ND | 0,0066 – 0,1862 0,0940 0,0859 |
| PCB-95 | ND | 0,0073 – 0,0073 0,0073 0,0073 | 0,0765 – 0,4053 0,2308 0,2244 |
| PCB-101 | 0,0057 – 0,0139 0,0082 0,0065 | 0,0060 – 0,0655 0,0292 0,0283 | 0,2452 – 0,6908 0,4269 0,3883 |
| PCB-105 | 0,0000 – 0,0014 0,0002 0,0000 | 0,0000 – 0,0039 0,0015 0,0012 | 0,1180 – 0,2821 0,1836 0,1571 |
| PCB-114 | 0,0003 – 0,0020 0,0008 0,0006 | 0,0014 – 0,0091 0,0035 0,0021 | 0,1381 – 0,3226 0,2142 0,2103 |
| PCB-118 | 0,0000 – 0,0017 0,0005 0,0002 | 0,0002 – 0,0144 0,0053 0,0039 | 0,4162 – 0,9498 0,6349 0,5625 |
| PCB-123 | 0,0003 – 0,0014 0,0007 0,0006 | 0,0005 – 0,0006 0,0006 0,0006 | ND |
| PCB-132 | 0,0000 – 0,0000 0,0000 0,0000 | 0,0000 – 0,0014 0,0004 0,0002 | 0,0341 – 0,2441 0,1274 0,1172 |
| PCB-138 | 0,0025 – 0,0192 0,0061 0,0046 | 0,0057 – 0,0393 0,0148 0,0091 | 0,9829 – 1,9853 1,4016 1,3141 |
| PCB-149 | ND | 0,0014 – 0,0061 0,0033 0,0029 | 0,3818 – 1,0502 0,6608 0,6470 |
| PCB-153 | 0,0101 – 0,0291 0,0164 0,0158 | 0,0178 – 0,1030 0,0389 0,0237 | 1,2479 – 2,7059 1,8577 1,8537 |
| PCB-156 | 0,0000 – 0,0000 0,0000 0,0000 | 0,0000 – 0,0011 0,0003 0,0000 | 0,0548 – 0,1375 0,0915 0,0781 |
| PCB-157 | ND | ND | ND |

ND – não detectado.

Tabela 6.1 – Concentrações em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de peso úmido, de cada congêneres de PCB e do ΣPCB , e de cada metabólito de DDT e ΣDDT , encontradas em cada localidade amostrada. De cima para baixo: valores mínimos e máximos; média e mediana. Para todos os valores $n = 8$. (cont. tabela 6.1)

| <i>Metabólito</i> | <i>São Pedro e São Paulo</i> | <i>Abrolhos</i> | <i>Ilhas Cagarras</i> |
|--------------------------------------|--|--|---|
| PCB-167 | 0,0018 – 0,0039 0,0027 0,0025 | 0,0272 – 0,0768 0,0408 0,0382 | 0,1921 – 0,4540 0,3041 0,2643 |
| PCB-170 | 0,0014 – 0,0046 0,0025 0,0023 | 0,0033 – 0,0243 0,0082 0,0050 | 0,3156 – 0,6867 0,4851 0,4490 |
| PCB-180 | 0,0050 – 0,0179 0,0101 0,0095 | 0,0089 – 0,0626 0,0215 0,0120 | 0,6196 – 1,2812 0,8835 0,8714 |
| PCB-183 | 0,0000 – 0,0015 0,0007 0,0007 | 0,0007 – 0,0091 0,0029 0,0013 | 0,1285 – 0,2949 0,2060 0,1934 |
| PCB-189 | 0,0000 – 0,0000 0,0000 0,0000 | 0,0001 – 0,0016 0,0006 0,0004 | 0,0142 – 0,0439 0,0220 0,0178 |
| PCB-194 | 0,0000 – 0,0022 0,0008 0,0006 | 0,0014 – 0,0114 0,0036 0,0022 | 0,0828 – 0,1830 0,1148 0,1042 |
| ΣPCB | 0,0223 – 0,0891 0,0495 0,0432 | 0,1065 – 0,3939 0,1872 0,1359 | 5,5842 – 12,5570 8,3735 7,9556 |
| DDE | 0,0081 – 0,0287 0,0146 0,0129 | 0,0091 – 0,0536 0,0245 0,0174 | 0,6017 – 1,5273 1,0163 0,9012 |
| DDD | 0,0000 – 0,0003 0,0001 0,0000 | 0,0000 – 0,0009 0,0003 0,0000 | 0,0045 – 0,0501 0,0238 0,0156 |
| DDT | ND | 0,0133 – 0,0135 0,0134 0,0134 | 0,5339 – 1,1898 0,8039 0,7032 |
| ΣDDT | 0,0081 – 0,0290 0,0147 0,0129 | 0,0091 – 0,0678 0,0382 0,0176 | 1,1478 – 2,7293 1,8440 1,6319 |

ND – não detectado.

Os ovos coletados no Arquipélago de São Pedro e São Paulo apresentaram as menores concentrações de poluentes. A maior concentração de PCB foi para o congêner 153 com $0,0291 \mu\text{g.g}^{-1}$. A mesma amostra também apresentou a maior concentração de ΣPCB com $0,0891 \mu\text{g.g}^{-1}$. A maior concentração encontrada para metabólitos de DDT foi de DDE com $0,0287 \mu\text{g.g}^{-1}$ na mesma amostra que possui também a maior concentração de ΣDDT com $0,0290 \mu\text{g.g}^{-1}$. Como o DDT não foi detectado para esta localidade, não foi possível estabelecer a razão DDE/DDT. A média da porcentagem dos metabólitos foi de 99,8 % de DDE (figura 6.1).

No Arquipélago dos Abrolhos as concentrações dos poluentes também foram baixas, porém um pouco maiores que as concentrações encontradas no Arquipélago de São Pedro e São Paulo. Novamente o congêner de PCB presente em maior quantidade foi o PCB-153 com $0,1030 \mu\text{g.g}^{-1}$, na amostra com maior presença de ΣPCB ($0,3577 \mu\text{g.g}^{-1}$). O metabolito de DDE também está presente em maior quantidade. A amostra com maior concentração de ΣDDT ($0,0678 \mu\text{g.g}^{-1}$) é também a amostra com a maior concentração de DDE ($0,0536 \mu\text{g.g}^{-1}$). A razão DDE/DDT foi estabelecida apenas com duas amostras e o valor médio encontrado foi 3,2. A média da porcentagem dos metabólitos foi de 94,3,0 % (figura 6.1).

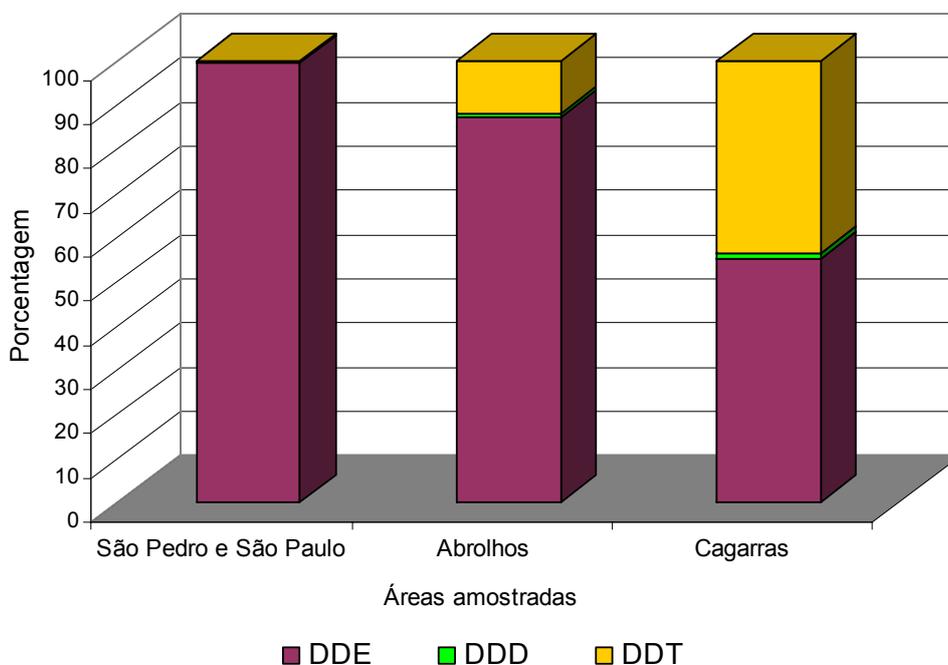


Figura 6.1 – Proporção de cada metabólito de ΣDDT em ovos do atobá-marrom (*Sula leucogaster*), nas três áreas amostradas.

Os ovos mais contaminados com grandes concentrações de PCB e DDT foram os das ilhas Cagarras. Mantendo o padrão já observado o PCB mais presente é o PCB-153 (2,7059 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), na amostra com maior concentração de ΣPCB com uma concentração de 12,5570 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. DDE foi o metabólito presente em maior quantidade com a maior concentração sendo 1,5273 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Esta também foi a amostra com maior concentração de ΣDDT (2,7293 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Aqui a razão DDE/DDT foi menor do que a razão encontrada nas demais localidades, com uma média de 1,3 vezes. A média da porcentagem dos metabólitos foi de 55,1 % de DDE e 43,7 % de DDT (figura 6.1).

Nas três localidades estudadas os ovos mais contaminados por ΣPCB também tiveram a maior concentração de ΣDDT .

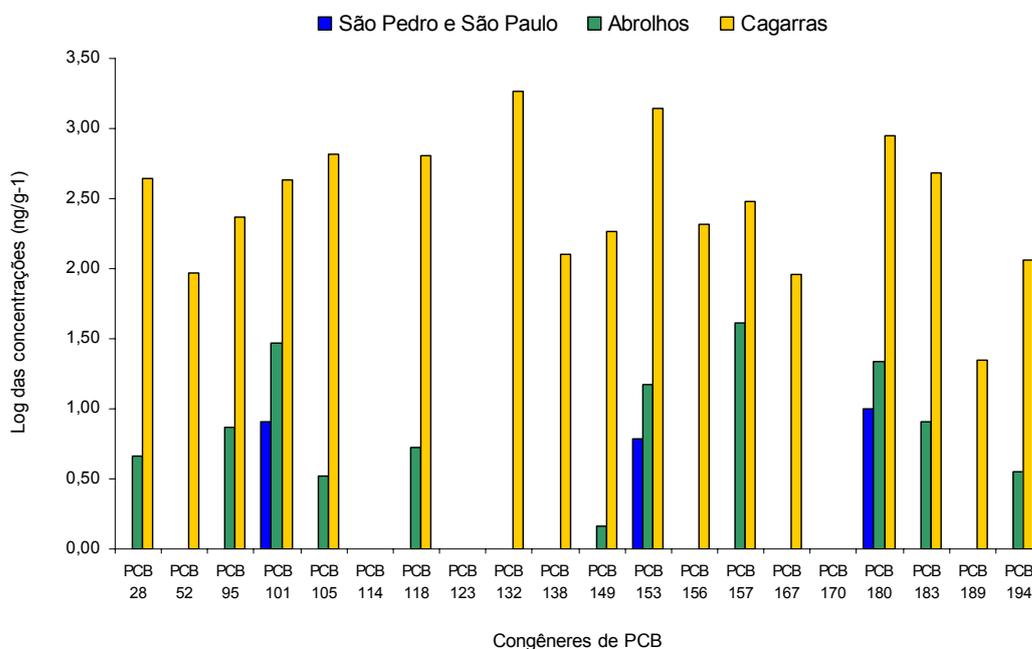


Figura 6.2 – Log das concentrações médias ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de peso úmido) de cada congêneres de PCB para cada localidade, obtidos a partir de ovos do atobá-marrom (*Sula leucogaster*).

A figura 6.3 mostra a contribuição percentual de cada congêner de PCB nas três áreas amostradas. O congêner 153 representou mais de 20% da composição do Σ PCB em todas as localidades, chegando a mais de 33 % em São Pedro e São Paulo. O PCB 180 representou mais de 10% da composição do Σ PCB nos locais estudados, representando mais de 20% da composição no Arquipélago de São Pedro e São Paulo (fig. 6.4). O PCB 138 também representa uma porção significativa da composição do Σ PCB sendo 12% em São Pedro e São Paulo, 7% em Abrolhos e 16% nas ilhas Cagarras. Os congêneres 101 e 167 juntos representaram mais de 20% da composição deste poluente em São Pedro e São Paulo e Abrolhos. Juntos estes cinco congêneres PCB foram responsáveis por 92,6 % da contaminação encontrada em São Pedro e São Paulo, 81,9 % em Abrolhos e 64,0 % nas Cagarras.

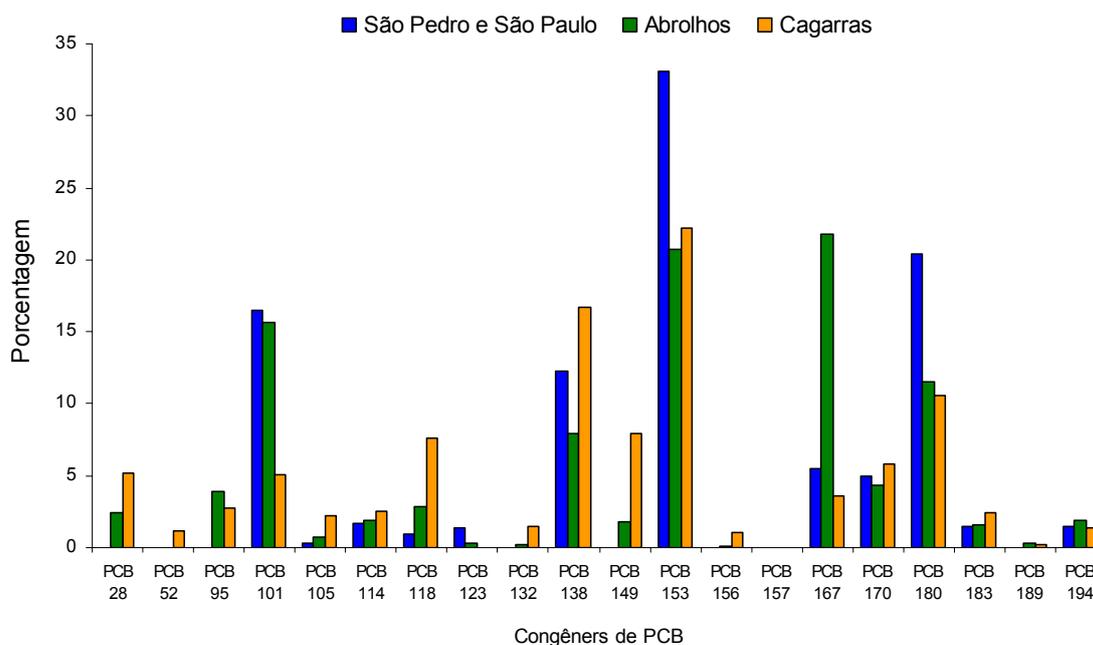


Figura 6.3 – Porcentagem de contribuição de cada congêner de PCB na contaminação de cada localidade, obtidos a partir de ovos do atobá-marrom (*Sula leucogaster*).

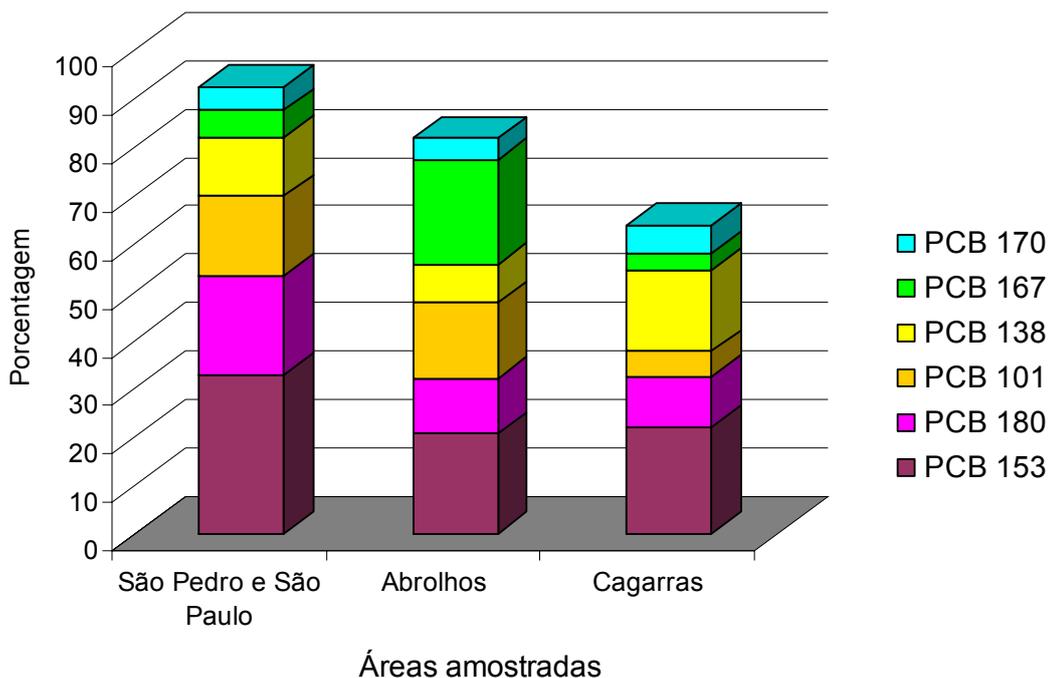


Figura 6.4 – Porcentagem de contribuição dos seis principais congêneres de PCB, em ovos de atobá-marrom (*Sula leucogaster*), nas áreas amostradas.

Os valores das equivalências tóxicas (TEQ) encontradas para cada área amostrada foram $0,1378 \text{ pg.g}^{-1}$, $0,9939 \text{ pg.g}^{-1}$ e $58,5438 \text{ pg.g}^{-1}$ para São Pedro e São Paulo, Abrolhos e Cagarras respectivamente.

A análise da distribuição percentual dos grupos homólogos na estrutura do ΣPCB mostra que as bifenilas hexacloradas representaram mais de 51% da composição desta estrutura em São Pedro e São Paulo, 53% em Abrolhos e 53% nas ilhas Cagarras. As bifenilas heptacloradas compuseram 27%, 18% e 19% da estrutura do ΣPCB em São Pedro e São Paulo, Abrolhos e ilhas Cagarras respectivamente, seguidas pelo grupo homólogo das bifenilas pentacloradas, com 21%, 25% e 20% de participação na composição nestas localidades (figura 6.5). Os grupos com três, quatro e oito átomos de cloro representaram menos de 8% da estrutura do ΣPCB encontrado nas amostras analisadas.

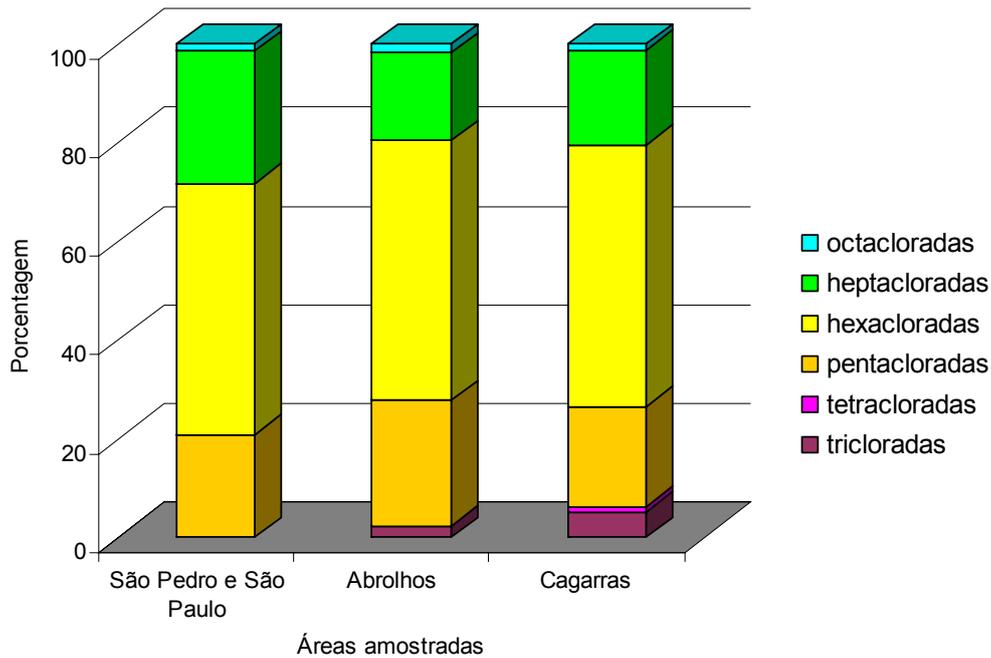


Figura 6.5 – Porcentagem de contribuição dos grupos homólogos na composição do Σ PCB, em ovos de atobá-marrom (*Sula leucogaster*), nas áreas amostradas.

A razão entre Σ DDT e Σ PCB (figura 6.6) mostra que nas três áreas estudadas a proporção de Σ PCB foi sempre maior. As razões encontradas em São Pedro e São Paulo, Abrolhos e Cagarras foram respectivamente 0,3, 0,2 e 0,2.

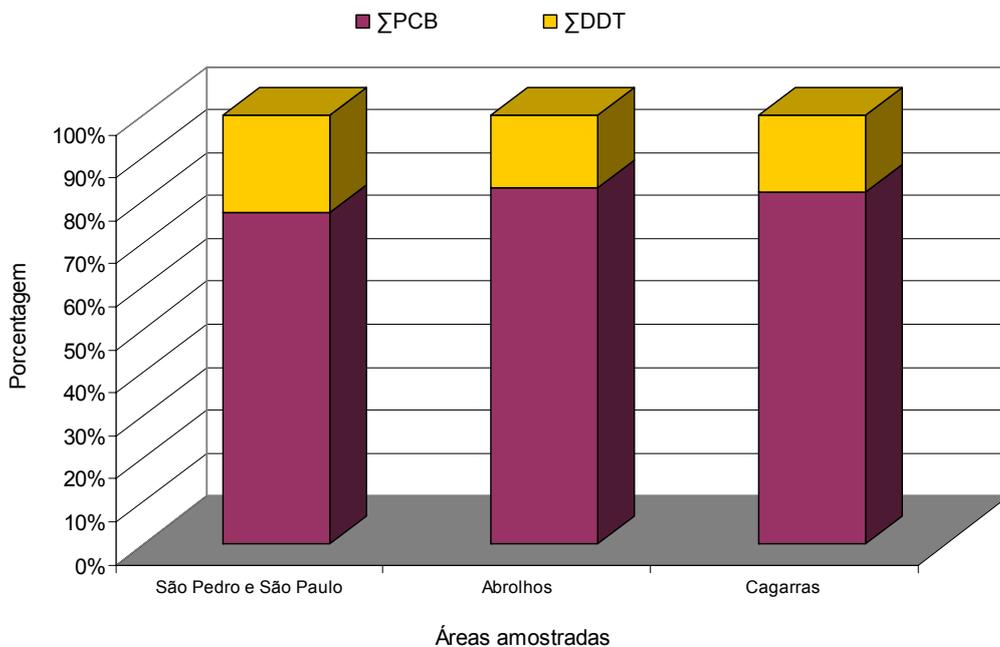


Figura 6.6 – Razão entre as concentrações médias Σ DDT e Σ PCB em ovos de atobá-marrom (*Sula leucogaster*), nas áreas amostradas.

6.2 - Casca de Ovo

Houve diferença significativa entre os valores do peso, espessura e índice de Ratcliffe das cascas dos ovos nas três áreas amostradas (ANOVA, $P < 0,001$). As medidas dos ovos de São Pedro e São Paulo foram significativamente diferentes das medidas dos ovos de Abrolhos e das Cagarras (Teste de Tukey, $P < 0,001$). Porém não houve diferença significativa entre as medidas dos ovos de Abrolhos e das Cagarras.

Os ovos do Arquipélago de São Pedro e São Paulo apresentaram as cascas mais pesadas, com peso médio de $7.489,55 \pm 353,98$ mg. As cascas dos ovos das Ilhas Cagarras e de Abrolhos tiveram pesos muito próximos, sendo suas médias $5.558,13 \pm 418,75$ mg e $5.106,39 \pm 516,78$ mg respectivamente (Tabela 6.2).

Tabela 6.2 – Amostras de ovos de atobá-marrom (*Sula leucogaster*), com o peso, espessura, e o índice de Ratcliffe ($I = (W/(L \times B))$) de suas cascas.

| Área da Amostra | Código da Amostra | Peso da casca em mg | Espessura média da casca em mm | Índice de Ratcliffe |
|-----------------------|-------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|
| São Pedro e São Paulo | OSP043 | 7.033,90 | 0,57 | 2,72 |
| | OSP044 | 7.850,10 | 0,55 | 2,78 |
| | OSP045 | 7.671,10 | 0,54 | 2,80 |
| | OSP053 | 7.958,00 | 0,57 | 2,84 |
| | OSP054 | 7.657,20 | 0,51 | 2,80 |
| | OSP055 | 7.347,30 | 0,52 | 2,62 |
| | OSP056 | 7.387,00 | 0,51 | 2,76 |
| | OSP057 | 7.011,80 | 0,52 | 2,44 |
| Abrolhos | OAB012 | 4.503,40 | 0,42 | 2,00 |
| | OAB013 | 5.396,40 | 0,43 | 2,06 |
| | OAB014 | 4.968,40 | 0,42 | 2,10 |
| | OAB015 | 5.202,00 | 0,39 | 1,98 |
| | OAB016 | 5.547,90 | 0,45 | 2,11 |
| | OAB017 | 4.278,50 | 0,43 | 1,94 |
| | OAB018 | 5.132,20 | 0,40 | 1,99 |
| | OAB019 | 5.822,30 | 0,46 | 2,31 |
| Cagarras | OIC073 | 6.212,60 | 0,49 | 2,20 |
| | OIC074 | 5.746,00 | 0,46 | 2,12 |
| | OIC075 | 5.014,80 | 0,43 | 2,31 |
| | OIC076 | 5.497,70 | 0,40 | 2,03 |
| | OIC077 | 4.937,20 | 0,40 | 1,98 |
| | OIC078 | 5.809,40 | 0,42 | 2,16 |
| | OIC079 | 5.685,70 | 0,52 | 2,48 |
| | OIC080 | 5.561,60 | 0,46 | 2,26 |

A espessura das cascas de ovos foi maior para São Pedro e São Paulo, com média de $0,54 \pm 0,03$ mm, do que para as ilhas Cagarras ($0,45 \pm 0,04$ mm) e Abrolhos ($0,42 \pm 0,02$ mm) (Tabela 6.2).

Conseqüentemente, os valores médios do índice de Ratcliffe também seguiram a mesma tendência sendo $2,72 \pm 0,13$ para São Pedro e São Paulo, $2,19 \pm 0,16$ para as ilhas Cagarras e $2,06 \pm 0,12$ para Abrolhos (Tabela 6.2).

A razão entre as médias do peso, da espessura e do índice de Ratcliffe das cascas de cada par de localidades amostrado mostra que a casca dos ovos em São Pedro e São Paulo foram consideravelmente mais pesadas e espessas que a casca dos ovos das outras localidades (Tabela 6.3).

Tabela 6.3 – Razões entre as médias do peso da casca, espessura da casca e Índice de Ratcliffe para cada dupla de localidade.

| <i>Localidade x Localidade</i> | <i>Razão entre as médias do peso da casca</i> | <i>Razão entre as médias da espessura da casca</i> | <i>Razão entre as médias do Índice de Ratcliffe</i> |
|----------------------------------|---|--|---|
| São Pedro e São Paulo x Abrolhos | 1,47 | 1,26 | 1,32 |
| São Pedro e São Paulo x Cagarras | 1,35 | 1,20 | 1,24 |
| Cagarras x Abrolhos | 1,09 | 1,05 | 1,06 |

Não houve correlação entre a concentração de Σ DDT e o peso, ou a espessura, ou o índice de Ratcliffe (Teste de Spearman, $p > 0,05$). Porém, no caso do Σ PCB, todos os coeficientes de correlação foram negativos (peso $r_s = -0,547$, espessura $r_s = -0,591$ e índice de Ratcliffe $r_s = -0,569$) e os valores de P abaixo de 0,05 (peso $P = 0,006$, espessura $P = 0,002$, e índice de Ratcliffe $P = 0,004$). Isso indica existir uma correlação negativa; ou seja, as medidas de peso, espessura, e o índice de Ratcliffe tendem a diminuir com o aumento da concentração de Σ PCB.

7 – Discussão

As concentrações de DDE encontradas nos arquipélagos de São Pedro e São Paulo e dos Abrolhos foram muito pequenas e, possivelmente, não chegam a representar risco para o sucesso reprodutivo das colônias estudadas. Mesmo a concentração mais alta de DDE ($1,527 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido) encontrada nas Ilhas Cagarras não aparenta representar risco as suas populações. De acordo com os dados publicados por Cooke (1979a) e Elliott *et al.* (1988) a redução da espessura da casca dos ovos de *S. bassana* ocorre em níveis iguais ou superiores a $18,5 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Segundo Elliot *et al.* (1988) essa concentração elevada causou uma redução de 17% na espessura da casca de ovos de *Sula bassana* de 1969. Os autores acreditam que a redução do sucesso no processo reprodutivo pode ser uma consequência da redução da espessura da casca e dos efeitos tóxicos de PCB e outros organoclorados sobre os embriões.

Em 1979 Morrison calculou o índice de Ratcliffe para ovos de *Sula leucogaster* e *Sula dactylatra*, coletados na costa do Pacífico, antes de 1947 e após 1948 (quando o uso de DDT se tornou mais amplo). Para as duas espécies ele encontrou uma diferença significativa na espessura das cascas com uma redução de até 7,9% na espessura (*S. leucogaster*). Infelizmente este trabalho não analisou as concentrações de poluentes nos ovos estudados.

Tillitt *et al.* (1992) analisaram os efeitos tóxicos das concentrações de PCB encontradas em *Phalacrocorax auritus* nos Grandes Lagos, América do Norte. As concentrações de PCB encontradas entre 1986 e 1988 variam entre $14,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $0,1 \mu\text{g.g}^{-1}$, e são responsáveis pelos efeitos tóxicos observados nas colônias reprodutivas desta ave como alta taxa de mortalidade de embriões e filhotes e problemas genéticos. Eles afirmaram que existe um aumento de potência tóxica do PCB no meio ambiente.

Em 2000, Fernie *et al.* pesquisaram o efeito do PCB sobre a qualidade dos ovos produzidos pelo *Falco sparverius*. O grupo com adição de PCB na dieta recebeu o equivalente a 7 mg de PCB por quilo de peso corporal por dia, o que resultou em uma concentração final média de $34,1 \mu\text{g}$ de PCB por grama de peso úmido nos ovos. Quando comparados com o grupo controle foi possível perceber que estes ovos tinham tamanhos maiores, porém sua massa e volume não apresentaram diferença. Os ovos do grupo PCB apresentaram gema mais pesada e menos úmida, e clara mais seca quando comparados com o grupo controle. Estas diferenças sugerem que os ovos de fêmeas

tratadas com PCB possuíam mais lipídeos e menos proteínas disponíveis para o desenvolvimento embrionário. Essa mudança na composição do ovo não foi associada a nenhum outro fator (tamanho do ovo, temperatura ambiente, umidade, precipitação) conhecido por provocar tais alterações na composição de ovos de aves. Assim, segundo estes autores, estas alterações na composição do ovo podem ser responsáveis pelos problemas reprodutivos associados ao PCB. Se considerarmos apenas os ovos coletados nas ilhas Cagarras e em Abrolhos (mais semelhantes fisicamente), é possível verificar que o teor de lipídeos das gemas das Cagarras é 10% superior ao teor de lipídeos das gemas de Abrolhos. Este fato sugere um aumento do teor de lipídeos induzido pela alta concentração de Σ PCB. Por outro lado, o teor de lipídeos dos ovos de São Pedro e São Paulo é muito elevado sendo a contaminação por Σ PCB muito baixa.

As concentrações de Σ PCB encontradas nos ovos coletados nas Ilhas Cagarras estão próximas àquelas encontradas por Tillett *et al.* (1992), porém não foi possível determinar se estas concentrações estão causando algum dano ao processo reprodutivo desta colônia, pois este não foi o objetivo deste estudo. Estudos mais detalhados acompanhando o sucesso reprodutivo da colônia se fazem necessários.

Apesar de valores mínimos de TEQ para os sulídeos não terem sido determinados, os valores encontrados estão abaixo dos valores reportados como responsáveis pela redução do sucesso reprodutivo em algumas espécies de aves (YAMASHITA *et al.*, 1993; MERINO, *et al.*, 2005). É importante também mencionar que ao contrário do observado por Yamashita *et al.* (1993) o congênere 105, normalmente presente em grande concentração e considerado como um dos mais tóxicos está presente em pequenas concentrações nas três áreas amostradas.

A comparação de concentrações de PCB encontradas por diferentes laboratórios e em diferentes períodos deve ser feita com cautela. Porém é importante ressaltar que as concentrações de Σ PCB encontradas nas Ilhas Cagarras é muito elevada quando se considera que a produção e utilização deste composto estão proibidas desde 1981.

Os valores encontrados para peso, espessura e Índice de Ratcliffe das cascas de ovos não apresentaram uma relação com as concentrações de Σ DDT. Porém, quando estes valores foram comparados com as concentrações de Σ PCB foi encontrada uma correlação negativa, sugerindo que o aumento da concentração de Σ PCB levaria a uma redução no peso e espessura das cascas dos ovos analisados.

Os ovos de São Pedro e São Paulo foram muito maiores, com cascas muito mais pesadas e espessas que os ovos das Cagarras. Se fossem analisados apenas os dados de

São Pedro e São Paulo e das ilhas Cagarras seríamos levados a acreditar que as altas concentrações de Σ PCB encontradas nas Cagarras estão causando as alterações das características da casca do ovo. Porém, ao analisarmos os ovos de Abrolhos constatamos que estes ovos foram os menores e possuem as cascas mais leves e finas das três regiões estudadas, apesar desta região ter concentrações muito baixas de Σ PCB e Σ DDT. Além deste fato, como já foi mencionado, altas concentrações de PCB são responsáveis por efeitos tóxicos que levam a altas taxas de mortalidade e problemas genéticos em embriões, sendo o DDE responsável pela redução da espessura e peso da casca do ovo.

Essa diferença significativa das características dos ovos entre o Arquipélago de São Pedro e São Paulo e os Arquipélagos dos Abrolhos e das Ilhas Cagarras pode ser explicada pelo isolamento geográfico imposto à colônia de São Pedro e São Paulo onde praticamente não ocorre renovação de seu *pool* genético, e a filopatria apresentado pela espécie (NELSON, 1978), favorecendo a formação de uma população com características distintas das demais populações de *S. leucogaster*. Segundo Baumgarten (2003), análises genéticas e morfológicas mostram que a população de São Pedro e São Paulo é distinta das populações de Fernando de Noronha/Atol das Rocas e de Abrolhos. A autora sugere que a seleção esteja atuando principalmente sobre o tamanho. Em seu trabalho Baumgarten (2003) não investigou indivíduos do litoral do estado do Rio de Janeiro. Este estudo seria interessante para determinar o grau de relação entre as populações das Cagarras e de Abrolhos, o que explicaria a reduzida espessura de suas casca.

A semelhança entre as medidas dos ovos de Abrolhos e das ilhas Cagarras sugere que, aparentemente, não há influências dos poluentes na formação da casca dos ovos das ilhas Cagarras, apesar de sua concentração muito elevada.

Em amostras de ovos de um indivíduo de *S. leucogaster* coletados em 1979 em São Pedro e São Paulo, Weber (1983) encontrou concentrações duas vezes maiores (91 ng.g⁻¹ de Σ PCB e 36 ng.g⁻¹ de Σ DDT) que as concentrações encontradas pelo presente estudo. No entanto, não é possível afirmar que existe uma redução na contaminação deste local devido ao reduzido número de amostras analisadas por Weber e a diferenças na metodologia de extração utilizada.

Em seu estado original o DDT é composto predominantemente por pp'-DDT. Este composto quando lançado no meio se degrada à pp'-DDE e pp'-DDD. Sendo DDE mais persistente no meio ambiente, pode-se utilizar a razão entre pp'-DDE e o

somatório do pp'-DDT, p,p'-DDE e pp'-DDD para se determinar o tempo que este poluente está presente no ecossistema. Quanto maior tal razão, mais antigo é o lançamento do DDT no ambiente (AGUILAR, 1984 *apud* LAILSON-BRITO, 2007). Os resultados mostraram que, em São Pedro e São Paulo o DDE representou 82 % do Σ DDT, em Abrolhos 75 %, e nas ilhas Cagarras 55 %. Estes valores sugerem que as aves do litoral carioca foram expostas à este poluente recentemente.

A estrutura do Σ PCB encontrado nas três localidades amostradas apresentou uma predominância de grupos homólogos com maior número de átomos de cloro. Isto pode ser explicado pelo fato dos congêneres com maior quantidade de átomos de cloro em sua composição serem mais resistentes à degradação ambiental e à metabolização em peixes e aves (AZEVEDO e SILVA 2004). Por outro lado, estes congêneres serão menos voláteis e terão uma capacidade de dispersão atmosférica reduzida (WANIA & MACKAY, 1993). Provavelmente estes poluentes alcançaram as aves de São Pedro e São Paulo e Abrolhos através de sua dieta, composta principalmente por espécies de peixes com hábitos migratórios como *Cypselurus cyanopterus*, *Exocoetus volitans* e *Oxyporhamphus micropterus*.

A razão entre as concentrações de Σ DDT e Σ PCB tem sido utilizada para caracterizar o grau de contribuição das fontes de origem agrícola sobre as fontes de origem industrial (LAILSON-BRITO, 2007). Nas três localidades amostradas a contribuição das fontes industriais foi superior.

8 – Considerações Finais

As concentrações encontradas nas três áreas estudadas confirmam a hipótese de que as concentrações dos poluentes orgânicos é menor nas localidades mais distantes dos grandes centros urbanos.

As elevadas concentrações de Σ DDT encontradas nas Ilhas Cagarras não indicaram alteração detectável, com a metodologia utilizada no presente estudo, na espessura da casca dos ovos analisados. Porém, são necessários estudos mais detalhados sobre a estrutura da casca para avaliar se existem alterações no nível estrutural.

Os valores de concentração de Σ PCB presentes nos ovos de *S. leucogaster* das Ilhas Cagarras foram relatados, por outros estudos, suficientes para provocar problemas reprodutivos em outras espécies de aves. É necessário que seja avaliado o sucesso reprodutivo da colônia das Ilhas Cagarras para determinar se este não está sendo reduzido pela alta concentração de Σ PCB.

A elevada proporção do metabólito DDT em relação ao metabólito DDE encontrada nas Ilhas Cagarras sugere que esta área sofreu contaminação recente por Σ DDT. É necessário realizar um monitoramento constante para avaliar se estas concentrações se manterão estáveis, aumentarão ou diminuirão.

A análise de ovos de aves se mostrou eficiente na determinação destes poluentes nas três localidades estudadas.

9 - Referências Bibliográficas

ALMEIDA, F.V., CENTENO, A.J., BISINOTI, M.C., JARDIM, W.F., 2007, “Substâncias Tóxicas Persistentes (STP) no Brasil”, **Química Nova**, v. 30, n. 8, pp.1976-1985.

ALVES, V.S., SOARES, A.B.A., COUTO, G.S., EFE, M.A., RIBEIRO, A.B.B., 2004, “Aves Marinhas de Abrolhos – Bahia, Brasil”, *In*: J.O. Branco (Ed.), **Aves Marinha e insulares brasileiras: biologia e conservação**. Itajaí, Editora da Univali.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2002, “Toxicological profile for DDT, DDE, and DDD”, Atlanta, GA: **U.S. Department of Health and Human Services**, Public Health Service, p. 403.

AURIGI, S., FOCARDI, S., HULEA, D., RENZONI, A., 2000, “Organochlorine contamination in bird’s eggs from the Danube Delta”, **Environmental Pollution**, v.109, pp.61-67.

AZEVEDO e SILVA, C.E., 2004, **Diclorodifeniltricloroetano (DDT) e Bifenilas Policloradas (PCB) em duas espécies pelágicas da costa do Brasil: *Prionace glauca* (Linnaeus, 1758) e *Xiphias gladius* Linnaeus, 1758**. Dissertação de M. Sc., IBCCF/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

AZEVEDO e SILVA, C.E., TORRES, J.P.M., MALM, O., 2007, “Toxicologia das Bifenilas Policloradas”, **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 2, pp. 179-187.

BAUMGARTEN, M.M., 2003, **Estudo genético-populacional em atobás (Pelecaniformes, Aves) da costa brasileira**. Tese de D. Sc., USP, São Paulo, SP, Brasil.

BOTH, R., 2001, **Análise da sazonalidade da avifauna marinha do arquipélago de São Pedro e São Paulo (00°55’N; 29°20’W)**. Dissertação de M. Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, http://www.ibama.gov.br/parna_abrolhos, acessado em agosto de 2008.

BURGER, J., GOCHFELD, M., 2004, “Marine Birds as Sentinels of Environmental Pollution”, **EcoHealth**, v.1, pp. 263-274.

CARSON, R., 1962, **Silent Spring**. Houghton Mifflin Company. New York.

CASTIGLIONI, G.D.A., GONZAGA, L.P., 1999, “Uso da técnica de imersão na determinação do estágio de incubação dos ovos de *Ramphocelus bresilius* (Passeriformes: Emberizidae)”, **Ararajuba**, v. 7, n. 2, pp. 141-143.

COELHO, E.P., ALVES, V.S., SOARES, A.B.A., COUTO, G.S., EFE, M.A., RIBEIRO, A.B.B., VIELLIARD, J., GONZAGA, L.P., 2004, “O atobá-marrom (*Sula leucogaster*) na Ilha de Cabo Frio, Arraial do Cabo, Rio de Janeiro, Brasil”, *In*: J.O. Branco (Ed.), **Aves Marinha e insulares brasileiras: biologia e conservação**. Itajaí, Editora da Univali.

CONNELL, D.W., 1987, “Ecotoxicology – A framework for investigations of hazardous chemicals in the environment”, **Ambio**, v. 16, n. 1, pp. 47-50.

COOKE, A.S., 1973, “Shell thinning in avian eggs by environmental pollutants”, **Environmental Pollution**, v. 4, pp. 85-152.

COOKE, A.S., 1979a, “Egg shell characteristics of gannets *Sula bassana*, shags *Phalacrocorax aristotelis* and great black-backed gulls *Larus marinus* exposed to DDE and other environmental pollutants”, **Environmental Pollution**, v. 19, pp. 47-65.

COOKE, A.S., 1979b, “Changes in egg shell characteristics of the Sparrowhawk (*Accipiter nisus*) and Peregrine (*Falco peregrinus*) associated with exposure to environmental pollutants during recent decades”, **Journal of Zoology**, v. 187, pp. 245-263.

D'AMATO, C., TORRES, J.P.M., MALM, O., 2002, "DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano): Toxicidade e Contaminação Ambiental – Uma Revisão", **Química Nova**, v. 25, n. 6, pp. 995-1002.

D'AMATO, C., 2003, **Determinação de ΣDDT em peixes comestíveis de diferentes áreas da Amazônia Brasileira**. Tese de D. Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DEL HOYO, J., ELLIOTT, A., SARGATAL, J. (eds.), 1992, **Handbook of the Birds of the World**, v. 1, Lynx Edicions, Barcelona.

DUCAN, D.E., 2006, "A Poluição Interior", **National Geographic**, v. 79, pp. 96-117.

ELLIOTT, J.E., NORSTROM, R.J., KEITH, J.A., 1988, "Organochlorines and eggshell thinning in Northern Gannets (*Sula bassanus*) from Eastern Canada, 1968-1984", **Environmental Pollution**, v. 52, pp. 81-102.

FERNIE, K.J., BORTOLOTTI, G.R., SMITS, J.E., WILSON, J., DROUILLARD, K.G., BIRD, D.M., 2000, "Changes in egg composition of american kestrels exposed to dietary polychlorinated biphenyls", **Journal of Toxicology and Environmental Health**, parte A, v. 60, pp. 291-303.

FRIEDENBACH, D.J., DAVISON, K.L., 1977, "Scanning and Transmission Electron Microscopic Changes Associated with Duck and Chicken Shell Gland Cilia after p,p'-DDT Administration", **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 40, pp. 291-297.

FROESCHEIS, O., LOOSER, R., CAILLIETB, G.M., JARMANC, W.M., BALLSCHMITERA, K., 2000, "The deep-sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? Part I: PCBs in surface and deep-sea dwelling fish of the North and South Atlantic and the Monterey Bay Canyon (California)", **Chemosphere**, v. 40, pp. 651-660.

GABRIELSEN, G.W., SKAARE, J.U., POLDER, A., BAKKEN, V., 1995, "Chlorinated hydrocarbons in glaucous gulls (*Larus hyperboreus*) in the southern part of Svalbard", **The Science of the Total Environment**, v. 160-161, pp. 337-346.

GÓMARA, B., GONZÁLEZ, M.J., BAOS, R., HIRALDO, F., ABAD, E., RIVERA, J., JIMÉNEZ, B., 2008, “Unexpected high PCB and total DDT levels in the breeding population of red kite (*Milvus milvus*) from Doñana National Park, south-western Spain”, **Environment International**, v. 34, pp. 73-78.

GREENBURG, R.R., RISEBROUGH, R.W., ANDERSON, D.W., 1979, “p,p'-DDE-induced changes in the organic and inorganic structure of eggshell of the Mallard, *Anas platyrhynchos*”, **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 48, pp. 279-286.

HARNER, T., 1997, “Organochlorine contamination of the Canadian Arctic, and speculation on future trends”, **International Journal of Environment and Pollution**, v. 8, n. 1/2, pp. 51-73.

HICKEY, J.J., ANDERSON, D.W., 1968, “Chlorinated Hydrocarbons and Eggshell Changes in Raptorial and Fish-Eating Birds”, **Science, New Series**, v. 162, n. 3850 (Oct), pp. 271-273.

IBAMA/FUNATURA, 1991, **Plano de Manejo: Parque Nacional Marinho dos Abrolhos**. Brasília.

JEFFERIES, D.J., FRENCH, M.C., 1971, “Hyper- and hypothyroidism in pigeons fed DDT: an explanation for the 'thin eggshell phenomenon'”, **Environmental Pollution**, v. 1, pp. 235-242.

JENSEN, S., 1972, “The PCB Story”, **Ambio**, v. 1, n. 4, pp. 123-131.

KOHLRAUSCH, A.B., 2003, **Biologia Reprodutiva, Comportamento e Ecologia de atobás (Sulidae): Implicações para a evolução do dimorfismo sexual no tamanho**. Tese de D. Sc., Instituto de Biociências/USP, São Paulo, SP, Brasil.

LAILSON-BRITO, J.Jr., 2007, **Bioacumulação de mercúrio, selênio e organoclorados (DDT, PCB e HCB) em cetáceos (Mammalia, Cetacea) da costa Sudeste e Sul do Brasil**. Tese de D. Sc., IBCCF/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

LUNDHOLM, C.E., 1987, "Thinning of Eggshell in Birds by DDE: Mode of Action on the Eggshell Gland", **Comparative Biochemistry and Physiology**, v. 88C, n. 1, pp. 1-22.

LUNDHOLM, C.E., 1997, "DDE-Induced Eggshell Thinning in Birds: Effects of p,p'-DDE on the Calcium and Prostaglandin Metabolism of the Eggshell Gland", **Comparative Biochemistry and Physiology**, v. 118C, n. 2, pp. 113-128.

MCARTHUR, M.L.B., FOX, G.A., PEAKALL, D.B., PHILOGÈNE, B.J.R., 1983, "Ecological Significance of Behavioral and Hormonal Abnormalities in Breeding Ring Doves Fed an Organochlorine Chemical Mixture", **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 12, pp. 343-353.

MEIRE, R.O., 2006, **Avaliação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em áreas de proteção permanente no sudeste brasileiro**. Tese de M. Sc., IBCCF/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MORRISON, M.L., 1979, "Eggshell thickness changes in Pacific Ocean Phaethontidae and Sulidae", **Condor**, v. 81, n. 2, p. 209.

NELSON, I.B., 1978, **The Sulidae – Gannets and Bobbies**. Oxford University Press.

PEAKALL, D.B., LINCER, J.L., 1996, "Do PCBs cause eggshell thinning?", **Environmental Pollution**, v. 91, n. 1, pp. 127-129.

PEREIRA, M.S., 2004, "Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): Main sources, environmental behaviour and risk to man and biota", **Química Nova**, v. 27, n. 6, pp. 934-943.

PORTA, M., 2004. "Persistent toxic substances: exposed individuals and exposed populations", **Journal of Epidemiology and Community Health**, v. 58, pp. 534-535.

PRESTT, I., JEFFERIES, D.J., MOORE, N.W., 1970, “Polychlorinated biphenyls in wild birds in Britain and their avian toxicity”, **Environmental Pollution**, v.1, pp. 3-26.

RANGEL, C.A., CHAVES, L.C.T., MONTEIRO-NETO, C., 2007, “Baseline assessment of the reef fish assemblage from Cagarras Archipelago, Rio de Janeiro, Southeastern Brazil”, **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 55, n. 1, pp. 7-17.

RATCLIFFE, D.A., 1967, “Decrease in eggshell weight in certain birds of prey”, **Nature**, v. 215, pp. 208-210.

RODRIGUES, A.S., OLIVEIRA, R.R., KURTZ, B.C., 2007, “Estudo da vegetação do arquipélago das Ilhas Cagarras, Rio de Janeiro, RJ”, **Revista Brasileira de Biociências**, v. 5, supl. 2, pp. 945-947.

SICK, H., 1984, **Ornitologia Brasileira**, 3 ed. Brasília. Editora UNB.

SIMONICH, S.L., HITES, R.A., 1995, “Global distribution of persistent organochlorine compounds”, **Science**, v. 269, n. 5232, pp.1851-1854.

SOLÉ, M., PORTE, C., ALBAIGÉS, J., 2001, “Hydrocarbons, PCBs and DDT in the NW Mediterranean deep-sea fish *Mora moro*”, **Deep-Sea Research Part I**, v. 48, pp. 495-513.

SOUZA, J.E.B., 2007, “Arquipélago de São Pedro e São Paulo”, **Revista Passadiço**, v. 27, pp. 68-72.

SPITZER, P.R., RISEBROUGH, R.W., WALKER, W., HERNANDEZ, R., POOLE, A., PULESTON, D., NISBET, I.C.T., 1978, “Productivity of Ospreys in Connecticut – Long Island increases as DDE residues decline”, **Science**, New Series, v. 202, n. 4365 (Oct), pp. 333-335.

STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs) website, <http://chm.pops.int>.

TANABE, S., KANNAN, N., SUBRAMANIAN, A., WATANABE, S., ONO, M., TATSUKAWA, R., 1987, “Occurrence and distribution of toxic coplanar PCBs in the biota”, **Chemosphere**, v. 16, n. 8/9, pp. 1965-1970.

TILLITT, D.E., ANKLEY, G.T., GIESY, J.P., LUDWIG, J.P., KURITA-MATSUBA, H., WESELOH, D.V., ROSS, P.S., BISHOP, C.A., SILEO, L., STROMBORG, K.L., LARSON, J., KUBIAK, T.J., 1992, “ Polychlorinated biphenyl residues and egg mortality in double-crested cormorants from the Great Lakes”, **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 11, pp. 1281-1288.

TORRES, J.P.M., 1998, **Ocorrência de Micropoluentes Orgânicos (Organoclorados e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) em Sedimentos Fluviais e Solos Tropicais**. Tese de D. Sc., IBCCF/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

UNEP – UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2002, **Evaluación regional sobre sustancias tóxicas persistentes – Informe Regional de Sudamérica Oriental y Occidental**, Fondo para el Medio Ambiente Mundial, Diciembre, Suiza.

VAN DEN BERG, M., BIRNBAUM, L., BOSVELD, A.T., BRUNSTRÖM, B., COOK, P., FEELEY, M., GIESY, J.P., HANBERG, A., HASEGAWA, R., KENNEDY, S.W., KUBIAK, T., LARSEN, J.C., VAN LEEUWEN, F.X., LIEM, A.K., NOLT, C., PETERSON, R.E., POELLINGER, L., SAFE, S., SCHRENK, D., TILLITT, D., TYSKLIND, M., YOUNES, M., WAERN, F., ZACHAREWSKI, T., 1998, “Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife” **Environmental Health Perspectives**, v. 106, n. 12, pp. 775–792.

VERMEER, K., PEAKALL, D.B., 1977, “Toxic Chemicals in Canadian Fish-Eating Birds”, **Marine Pollution Bulletin**, v. 8, n. 9, pp. 205- 210.

VIEIRA, E.D.R., 2000, **Persistência Ambiental e Biológica do DDT: Estudo de um Caso em Área Tropical**. Dissertação de M. Sc., IBCCF/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

VIEIRA, E.D.R., TORRES, J.P.M., MALM, O., 2001, "DDT Environmental Persistence from Its Use in a Vector Control Program: A Case Study", **Environmental Research Section A**, v. 86, pp. 174-182.

WALKER, C.H., 1990, "Persistent pollutants in fish-eating sea birds – bioaccumulation, metabolism and effects", **Aquatic Toxicology**, v. 17, n. 4, pp. 293-324.

WANIA, F., MACKAY, D., 1993, "Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions", **Ambio**, v. 22, n. 1, pp. 10-18.

WANIA, F., MACKAY, D., 1996, "Tracking the distribution of persistent organic pollutants", **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 9, pp. 390-396.

WEBER, R.R., 1983, "ΣDDT and PCBs in Equatorial Atlantic Organisms", **Marine Pollution Bulletin**, v. 14, n. 7, pp. 274-275.

World Health Organization (WHO), 1976, **Polychlorinated Biphenyls And Terphenyls**, Environmental Health Criteria, Geneva, v. 140.

World Health Organization (WHO), 1979, **DDT and its Derivatives**, Environmental Health Criteria, Geneva, v. 9.

World Health Organization (WHO), 1989, **DDT and its Derivatives: Environmental Effects**, Environmental Health Criteria, Geneva, v. 83.

World Health Organization (WHO), 1992, **Polychlorinated Biphenyls And Terphenyls (Second Edition)**, Environmental Health Criteria, Geneva, v. 140.

YAMASHITA, N., TANABE, S., LUDWIG, J.P., KURITA, H., LUDWIG, M.E., TATSUKAWA, R., 1993, "Embryonic abnormalities and organochlorine contamination in double-crested cormorants (*Phalacrocorax auritus*) and Caspian terns (*Hydroprogne caspia*) from the upper Great Lakes in 1988", **Environmental Pollution**, v. 79, n.2, pp. 163-173.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)