

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE  
INSTITUTO DE OCEANOGRAFIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA  
FÍSICA, QUÍMICA E GEOLÓGICA

ELEMENTOS-TRAÇO EM MACROALGAS PARDAS E  
VERMELHAS CONSPÍCUAS DA ILHA DA TRINDADE –  
BRASIL E DA COSTA BRASILEIRA

**Michelle C. dos Santos Silva**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Oceanografia Física, Química e  
Geológica como requisito parcial a  
obtenção do título de mestre.

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Eunice da Costa Machado

# ELEMENTOS-TRAÇO EM MACROALGAS PARDAS E VERMELHAS CONSPÍCUAS DA ILHA DA TRINDADE – BRASIL E DA COSTA BRASILEIRA

**Michelle Cristine dos Santos Silva**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica como requisito parcial a obtenção do título de mestre.

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eunice da Costa Machado – Orientadora – IO/FURG

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mônica Wallner-Kersanach –Co-Orientadora - IO/FURG

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Franciane Pellizzari – Co-orientadora – UNESPAR, campus Paranaguá - PR

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Grasiela Lopes Leaes Pinho – IO/FURG

Prof Dra. Nair Sumie Yokoya – Instituto de Botânica de São Paulo

RIO GRANDE  
2018

## Agradecimentos

Aos meus pais Mauro e Vanessa por serem os pilares do meu crescimento, pelo apoio que me deram enquanto escrevia este trabalho longe de casa. Por estarem sempre presentes e disponíveis para mim; aos meus irmãos Mauricio, Breno, Mariana e Maritza por me ajudarem da forma que puderam, pelo apoio e pelos momentos de diversão que proporcionaram sempre que fui visitar papai e mamãe. Não sabem a falta que me fizeram;

Aos amigos de laboratório, Gabriel, Mariele, Elis, Carlos, Thayane, Leonardo, Carlos, Camila e Isadora por toda a ajuda quando cheguei e não sabia de nada, pelas discussões de resultados e metodologia, por me ouvirem reclamar pelo menos 3 vezes por dia, por assistirem prévia sempre que eu queria apresentar o trabalho. Enfim, por estarem sempre dispostos a me ajudar. Saibam que podem sempre contar comigo.

A Cami e a Isa um obrigado especial, por me receberem tão bem na casa de vocês, demorei bem pouquinho para me sentir em casa. Obrigada por me aturarem durante esses anos de mestrado, por dividirem comigo não só a casa, mas as ideias, angustias e alegrias também. Enfim muito obrigada por serem minha família em um local tão distante

As amigas do LAQUAMAR, Amanda, Camila, Lorena e Elzi, pelo tempo que disponibilizaram para coletar material, e por tudo que fizeram e fazem a distância. Vocês tornam a vida mais fácil. A Carol Ito e Lucila Gonzales, por aceitarem o desafio de embarcar comigo para Ilha da Trindade e lá permanecer por 2 meses para coletar o material que eu precisava para o trabalho.

Ao Fabian Sá por coletar macroalgas no Litoral do Espírito Santo.

Ao Professor Mauricio Camargo, por todo o apoio com as análises estatísticas dos resultados.

A Professora Nair Sumie Yokoya e a Professora Grasiela Lopes Leães Pinho por disponibilizarem um pouco do seu tempo para participar de banca de avaliação.

A CAPES e ao PROTRINDADE por tornarem possível esse trabalho;

A Juliana Maciel e Vanderlen Miranda, por estarem sempre presentes e dispostos a me ajudar com todos os processos envolvidos no preparo e análise de amostras. Ao Kiefer Machado pelas inúmeras horas que gastou macerando amostras, um trabalho muito necessário para análise.

A professora Mônica Wallner-Kersanach, por aceitar a co-orientação e me ensinar com paciência como trabalhar com o preparo de amostras, os cuidados que deveriam ser tomados para evitar contaminação e realizar análises no ICP-OES. Ao professor Carlos, pelas horas que dispensou trabalhando no LUMEX e no absorção atômica, para que fosse possível realizar as análises de As, Pb e Hg. Muito obrigada, vocês me proporcionaram um crescimento técnico enorme.

A professora Franciane Pellizzari, por aceitar o trabalho de me co-orientar, e por todas as oportunidades oferecidas na vida acadêmica. Por tornar possível a realização deste trabalho com amostras de uma ilha oceânica brasileira. Além de todas as conversas e conselhos, discussão de resultados e ajuda no entendimento dos padrões encontrados. Obrigada por facilitar a mudança de área e por enriquecer o trabalho com todo o seu conhecimento ficológico.

A minha orientadora professora Eunice Machado, que me aceitou migrando da taxonomia/ecologia para Oceanografia Química, e teve toda a paciência para me ensinar, além de todo o apoio e liberdade que me deu para trabalhar com um tema que necessitava permear as duas áreas;

## Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS .....	8
RESUMO.....	10
Introdução Geral.....	11
Arsênio (As) .....	13
Cádmio (Cd) .....	14
Mercúrio (Hg).....	15
Chumbo (Pb).....	16
Cobre (Cu) .....	17
Zinco (Zn).....	17
Objetivo Geral.....	20
Objetivos específicos.....	20
Material e Métodos Geral .....	21
Desenho Amostral .....	21
Área de estudo .....	22
Ilha da Trindade.....	22
Espírito Santo (ES).....	22
Paraná (PR).....	24
Coleta e Identificação .....	26
Dosagem das Concentrações de Elementos-traço .....	27
Preparo de amostras.....	27
Determinação de Cobre, Cádmio e Zinco .....	28
Arsênio.....	28
Mercúrio .....	29
Chumbo .....	29
Validação Analítica .....	29
Análises Estatísticas .....	30
CAPÍTULO I.....	31

Abstract.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Introduction .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Material and methods .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Study areas.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Sampling and analysis .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Results .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Discussion.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Conclusions .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Acknowledgements .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
References .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Discussão (O modelo pede Síntese).....	41
Conclusão Geral.....	44
Considerações Finais.....	46
REFERÊNCIAS .....	47
APÊNDICES.....	53

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Locais onde foram amostradas macroalgas, no continente (em roxo) e na Ilha da Trindade (verde), separados em faces norte e sul. Eme (1), Noroeste (2), Orelhas (3), Cabritas (4), Portugueses (5), Andradas (6), Parcel das Tartarugas (7), Príncipe (8) e Praia do lixo (9). .....21

Figura 2: Local amostrado no litoral do Espírito Santo, município de Aracruz, APA-Costa das Algas (Área de proteção ambiental) área afetada pela foz do Rio Doce e pelo recente acidente com a mineradora SAMARCO.....24

Figura 3: :Local amostrado no litoral do Paraná, município de Matinhos (em vermelho) sob influência da desembocadura de 2 baías, a maior trata-se do complexo estuarino da Baía de Paranaguá, e a menor trata-se da Baía de Guaratuba.....25

## FIGURE LIST

Figure 1: Sampling sites on the Trindade Island: Eme (1), Noroeste (2), Orelhas (3), Cabritas (4), Portugueses (5), Andradas (6), Parcel das Tartarugas (7), Príncipe (8) and Praia do Lixo (9). Four sites are in the South face (blue) and five, in the North Face .....**Erro! Indicador não definido.**

Figure 2: Principal component analysis of trace metals (Zn, Cu, Cd, Pb and Hg) and metalloid (As) in seaweeds in sampled sites..**Erro! Indicador não definido.**

Figure 3: Concentrations (mean  $\pm$  standard error) of trace metals in seaweeds from the sampled sites (North, South, PR and ES) and between seaweed groups . .....**Erro! Indicador não definido.**

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de análise utilizados no ICP-OES para análise de elementos-traço em talos macroalgais.....	28
Tabela 2: Concentrações dos elementos traço investigados nos materiais de referência certificados ( <i>Fucus vesiculosus</i> -ERM-CD200 e fígado de peixe - Dolt-4) e analisados, % de recuperação e limites de detecção calculados. ....	29
Tabela 3: Parâmetros abióticos e bióticos das coletas realizadas na Ilha da Trindade - Brasil .....	53
Tabela 4: Parâmetros abióticos e bióticos das coletas realizadas no município de Aracruz-ES .....	55
Tabela 5: Parâmetros abióticos e bióticos das coletas realizadas no município de Matinhos-PR.....	56

## TABLE LIST

Table 1: Concentrations of trace elements (mean $\pm$ sd) in the certificate material, measured concentrations ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), percentage of recovery and method detection limits (DL) ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Table 2: Basic statistical parameters and estimated Background Thresholds calculated for the North and South faces on the Trindade Island and the sampling sites on the Brazilian coast.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Table 3: Mean and standart deviation of the trace metal concentration in seaweeds from each sampled location. Upper values are mean +- standard deviation, lower values are minimum and maximum values for each metal in each site.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Table 4: Concentrations of trace elements (mean $\pm$ sd), in $\mu\text{g.g}^{-1}$ , except Hg ( $\text{ng.g}^{-1}$ ), of 10 seaweed species under analysis..	<b>Erro! Indicador não definido.</b>



Table 5: Minimum and maximum concentrations ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) of metallic and metalloid elements in seaweeds from contaminated and \*pristine coasts.**Erro! Indicador não definido.**

## RESUMO

Elementos-traço como cobre e zinco são micronutrientes essenciais aos organismos marinhos, enquanto cádmio, arsênio, mercúrio e chumbo não possuem funções metabólicas conhecidas e são tóxicos para macroalgas mesmo em baixas concentrações. Em áreas costeiras antropizadas pode haver maiores concentrações de elementos-traço tóxicos devido a atividades como agricultura ou portuárias, contrastando com ilhas oceânicas onde a influência humana é menor e episódios como acidentes onde há liberação de elementos/compostos tóxicos são raros. Ilhas remotas constituem, portanto, candidatas naturais para o estabelecimento de concentrações de *background* para contaminantes potenciais na biota marinha. Macroalgas assimilam e acumulam elementos-traço dissolvidos da água podendo ser utilizadas como organismos sentinelas para esses elementos. Neste contexto, este estudo procurou estabelecer as concentrações basais dos elementos-traço zinco, cobre, arsênio, chumbo, cádmio e mercúrio em algas pardas e vermelhas da Ilha da Trindade, uma ilha oceânica de origem vulcânica, e comparar com níveis encontrados em macroalgas de ambientes costeiros na região sul e sudeste brasileira. Para tal, quatro espécies de dois grupos algais (Phaeophyceae e Rhodophyta) foram coletados na Ilha da Trindade; e 5 espécies na costa. Não foram observadas diferenças espaciais na ilha para arsênio, mercúrio e cádmio e os níveis foram mais baixos quando comparados aos pontos coletados no continente. Diferenças foram encontradas entre as faces da ilha (Norte e sul) para chumbo, cobre e zinco, sugerindo que existem fatores fisiológicos ou hidrodinâmicos que influenciam o acúmulo desses elementos. A detecção de mercúrio e as altas concentrações de zinco, chumbo e cádmio sugerem impacto humano incipiente, embora que localizado e ou indireto, na ilha. As maiores concentrações de mercúrio, arsênio e cádmio em algas pardas (Phaeophyceae) corroboram o conhecimento amplamente difundido, de que este grupo apresenta alta capacidade de acúmulo de elementos tóxicos. Em geral, as concentrações de elementos-traço foram menores na ilha quando comparadas aos níveis encontrados em algas da costa, exceto para zinco e cobre que apresentaram maiores concentrações médias na ilha que no continente. As concentrações basais, no entanto, foram mais baixas na ilha do que aquelas reportadas para outras regiões e aquelas calculadas para o continente, sugerindo que estes níveis podem ser utilizados como referência para áreas contaminadas.

## Introdução Geral

Elementos metálicos estão naturalmente disponíveis em toda a crosta terrestre e são denominados elementos-traço aqueles que são encontrados em concentrações menores que  $50\mu\text{M}$  na água do mar (Millero, 2013). Muitos destes elementos são considerados essenciais aos processos fisiológicos de determinados organismos. No entanto, quando em excesso esses mesmos elementos podem tornar-se tóxicos (Farias et al., 2007; Malea and Kevrekidis, 2014). As concentrações de elementos-traço em águas de plataforma e oceânica são menores em comparação às encontradas em regiões costeiras. Na costa, podem ser encontrados aportes elevados destes constituintes através de inúmeras atividades antrópicas, como: indústria têxtil, de eletrônicos, de fertilizantes e atividades portuárias. Além disso, aportes naturais também ocorrem através da foz dos rios, deposição atmosférica e atividade vulcânica (Costa et al., 2017; Sánchez-Quiles et al., 2017). Contudo, estudos sobre concentrações e bioacumulação de elementos-traço em organismos e principalmente em ambientes remotos do Atlântico Sul são incipientes (Ferreira et al., 2012; Theophilo, 2013; Sánchez-Quiles et al., 2017), o que dificulta a definição dos níveis que podem ser considerados naturais e ou autóctones para estas regiões.

Ilhas oceânicas tropicais constituem ecossistemas que despertam grande interesse científico devido ao assim denominado “efeito ilha” (Gilmartin and Revelante, 1974) de “fertilizar” áreas adjacentes e suportarem alta diversidade. Além do aporte de elementos nutrientes para a coluna d’água, ocorre também a liberação de elementos-traço essenciais e não essenciais, incrementando a riqueza e a diversidade em meio a águas oligotróficas. A ilha da Trindade, área de estudo deste trabalho, está localizada em meio ao oceano atlântico sul. A ilha é banhada por águas da corrente do Brasil e segundo Strama e Schott (1999) pela corrente sul equatorial de águas oligotróficas. Segundo Pinheiro (2017) o domínio da corrente do Brasil a oeste da cordilheira vitória-Trindade pode gerar turbulência (mistura vertical) e ressurgência na região, disponibilizando metais para a coluna d’água. Porém a circulação local ainda não é bem descrita e elucidada.

Elementos-traço (tóxicos ou essenciais; metálicos ou não), devido a sua elevada meia vida biológica, podem se acumular e se complexar através da teia alimentar marinha, culminando em altas concentrações em organismos de topo (Pinto et al., 2003). Porém, em relação ao acúmulo por autótrofos, é amplamente conhecido que macroalgas apresentam alta capacidade de biosorção de elementos químicos tóxicos, e atendem aos requisitos de organismos sentinelas, ou seja, são sésseis, abundantes, facilmente coletáveis e identificáveis ao menos até nível genérico, requisitos esses propostos por Beeby (2001). Além disso, macroalgas são reconhecidamente importantes recursos marinhos, além de exercerem seu importante papel ecológico como produtores primários, biohabitats aumentando a complexidade do habitat gerando maior riqueza e diversidade nos níveis superiores (Portugal et al., 2017). As indústrias farmacêutica, cosmética e têxtil demonstram grande interesse em seus polissacarídeos sulfatados assim como em seus metabólitos secundários com potencial antioxidante, antiviral e anticancerígeno (além de outros efeitos terapêuticos), sem mencionar o milenar uso na alimentação humana (Pellizzari and Reis, 2011). Existem cerca de 220 espécies utilizadas para fins econômicos (Coelho et al., 2005). Portanto, é de suma importância a quantificação de elementos-traço potencialmente tóxicos em suas células.

Segundo Crist et al. (1988) há dois processos de imobilização de metais pelas algas: o primeiro, caracterizado pelo processo de adsorção dos elementos na parede celular, o qual é muito rápido, podendo atingir a saturação em algumas horas; o segundo, mais lento, é um processo de absorção caracterizado pela difusão dos elementos através da parede diretamente para o citosol, e ocorre enquanto os organismos estão vivos. A estrutura das paredes celulares, além da celulose que possui função estrutural, pode ser diferente nos distintos grupos algais e influenciar o processo de biosorção. Nas algas pardas, o ácido algínico (um polímero com ácidos manurônico e glucorônico) possui 2 grupos carboxílicos na distância ideal para a ligação de elementos metálicos e, além disso, possui compostos sulfatados que também facilitam a imobilização destes elementos. (Lodeiro et al., 2005a; Lodeiro et al., 2006; Romera et al., 2007; Henriques et al., 2017). Nas algas vermelhas, os compostos que mais promovem a adsorção de elementos metálicos são os polissacarídeos sulfatados

compostos de galactanas (ágar e carragenanas). Nas algas verdes uma grande parte da parede é composta por glicoproteínas com os mais variados grupos funcionais (Carboxil, Sulfatos e Hidroxilas) que possuem um papel muito importante nos processos de biosorção (Lodeiro et al., 2005b; Romera et al., 2007).

Íons metálicos fazem parte de moléculas orgânicas essenciais das macroalgas. O Mg é o centro da molécula de clorofila, mas também pode promover a despolarização da membrana celular e acidificar o citoplasma, levando ao desequilíbrio celular, conforme sua concentração. Na tentativa de reestabelecer a homeostase, as células podem dar início a produção de metabólitos secundários, além de produzir compostos antioxidantes, para minimizar os danos causados por espécies reativas de oxigênio (ERO's), e quelantes. Além disso, pode ocorrer a expulsão ativa dos metais da célula (Mn), e a compartimentalização dos metais em estruturas sub-celulares (vacúolos). Tais mecanismos conferem uma certa tolerância destes organismos a íons metálicos tóxicos (Pinto et al., 2003; Santos et al., 2012). No entanto, as macroalgas não são capazes de regular a maioria dos elementos metálicos tóxicos e são bastante sensíveis a concentração destes elementos na coluna d'água, principalmente em caso de acidentes ambientais, onde o impacto é agudo (Fuge and James, 1973; Brito et al., 2012). O mecanismo de absorção e os efeitos causados pelos elementos varia de acordo com a concentração e com o próprio elemento. Neste contexto, são descritos a seguir as características e interações com as macroalgas dos elementos traço investigados no presente estudo:

#### Arsênio (As)

O arsênio é um elemento bastante comum em ambientes aquáticos, uma vez que ele é solúvel e que facilmente sofre intemperismo das rochas enriquecidas com o elemento. Segundo Mirlean et al. (2013) rochas ígneas e sedimentares possuem cerca de 2 mg.Kg<sup>-1</sup>. Em águas oceânicas, possui um perfil com maior concentração em médias profundidades, devido a oxidação. (Millero, 2013). Além do aporte natural, o arsênio também pode ser liberado através da queima de carvão, da fundição de cobre e do processamento de

minérios (Rose et al., 2007). Portanto, as macroalgas normalmente apresentam maiores concentrações de arsênio quando comparadas às plantas terrestres (Rose et al. (2007). Deste modo, é natural esperarmos maiores concentrações deste elemento na cadeia alimentar marinha. O arsênio pode ser encontrado na sua forma inorgânica em 2 estados de oxidação, arsenito (As-III), e arsenato (As-V), ou ainda em inúmeras estruturas orgânicas, quando absorvido e utilizado nas vias metabólicas do nitrogênio ou do fósforo (Barra et al., 2000). Em águas marinhas, onde há a possibilidade de biometilação, é comum que sejam encontradas as formas inorgânicas juntamente com as formas orgânicas, juntamente como os íons monometilarsênico (MMA) e dimetilarsínico (DMA) (Barra et al., 2000).

Os elementos inorgânicos como arsenito e arsenato apresentam toxicidade muito maior quando comparados com os compostos orgânicos. A forma mais reduzida, As-III, é cerca de 60x mais tóxica que o As-V e 100x mais tóxica que as formas metiladas (MMA, DMA). Em contrapartida, existem compostos orgânicos que apresentam baixo risco a saúde humana, como é o caso da arsenobetaína, um composto bastante comum em organismos marinhos e com baixo tempo de residência no corpo humano, sendo eliminado através da urina entre 6 e 24 horas após a sua ingestão. Porém, as algas marinhas absorvem grandes quantidades de arsenato através da via metabólica do fosfato e, diferentemente dos organismos de posição mais elevada na cadeia trófica, não são capazes de inserir esse elemento em uma via metabólica de desintoxicação. Portanto, não o transformam em arsenobetaína ou arseno-açúcares mantendo assim sua alta toxicidade (Rose et al., 2007; Caumette et al., 2012; Taylor and Jackson, 2016).

### Cádmio (Cd)

O Cádmio é um elemento contaminante de utilização comum em baterias, semicondutores e *chipsets* e, segundo Pinto et al. (2003), tem uma descarga em águas oceânicas de cerca de 60 toneladas ao ano. Sem função metabólica conhecida em macroalgas, o Cd não integra moléculas orgânicas e por isso, mesmo em baixas concentrações, pode interferir negativamente no metabolismo dos organismos (dos Santos et al., 2014). Porém, em água do mar o cádmio

possui um perfil de distribuição do “tipo-nutriente” e pode ser associado as concentrações de fosfato e nitrato (millero, 2013).

O Cd é adsorvido na parede celular das algas concomitantemente com a liberação do cálcio e, portanto pode ser absorvido pelas células através de transportadores de íons divalentes, e quando já está dentro da célula é capaz de deslocar o zinco ou o ferro de suas reações, inibir a produção do *pool* de glutathione, um antioxidante, ativar mecanismos dependentes de cálcio e atrapalhar vias metabólicas dependentes do Fe, causando danos como: baixas taxas de crescimento, mudanças morfológicas, ineficiência fotossintética e problemas reprodutivos (Pinto et al., 2003; dos Santos et al., 2014). Além de inibir a função de moléculas orgânicas ricas em complexos sulfatados ao complexar-se a elas e ocupar seus sítios de ligação (Santos et al., 2011; Tonon et al., 2011; Ahmady-Asbchin and Jafari, 2013). Além disso, segundo Chan et al. (2003), a absorção de Cd pode ser influenciada pela concentração de amônio e de nitrato de águas adjacentes a população algal, sendo maior quando estes nutrientes estão presentes em maiores concentrações.

#### Mercúrio (Hg)

O mercúrio elementar é um metal que à temperatura ambiente encontra-se na forma líquida, e o estado de oxidação mais comum encontrado na natureza é o  $Hg^{2+}$  (Boening, 2000). Este elemento, ocorre naturalmente na crosta terrestre ( $\pm 80 \mu g.Kg^{-1}$ ) e na água do mar ( $\pm 0,3 ng.L^{-1}$ ) (Gonzalez-Raymat et al., 2017). Com toxicidade conhecida aos seres humanos desde o século 19, é na sua forma orgânica que apresenta a maior toxicidade com características neurotóxicas.

O processo de adsorção de  $Hg^{2+}$  na parede celular algal é muito rápido, em algumas horas os sítios de ligação passam a ser todos ocupados e o processo deixa de ser passivo e passa a ser ativo e a depender do metabolismo. O processo difusivo é contínuo e, segundo Henriques et al. (2015) macroalgas são capazes de remover até 99% do Hg em solução.

Em macroalgas, o  $\text{Hg}^{2+}$  pode induzir uma aceleração de crescimento quando em concentrações não muito elevadas, o que pode se tratar de um mecanismo de defesa na tentativa de “diluir” o elemento tóxico, e apenas em concentrações bastante elevadas é que a diminuição da taxa de crescimento pode ser verificada como um efeito agudo de “intoxicação” por  $\text{Hg}^{2+}$  (Costa et al., 2011; Wang et al., 2013). Sua forma orgânica é a mais tóxica, persistente nos organismos e tende a biomagnificar através da cadeia trófica. Portanto, as concentrações deste elemento devem ser monitoradas em organismos de baixo nível trófico, normalmente sésseis e de fácil coleta (Wang et al., 2013).

### Chumbo (Pb)

O chumbo, um dos metais pesados utilizados desde a antiguidade, já foi empregado em tintas, gasolina e até em explosivos. Com a descoberta dos impactos do chumbo ao ambiente e à saúde humana, várias medidas reguladoras foram estabelecidas para diminuir a emissão deste metal para o ambiente (Sharma and Dubey, 2005). Porém, continua sendo um dos contaminantes mais perigosos encontrados na natureza. Muitos “produtos” do chumbo são indispensáveis na vida moderna e, além disso, os níveis encontrados no solo são elevados, possibilitando que este elemento continue sendo liberado por muitos anos (Sharma and Dubey, 2005).

Em água marinha o chumbo possui maiores concentrações em superfície, devido ao transporte atmosférico, e tempo de residência reduzido com baixas concentrações em águas profundas (Millero, 2013). Quando absorvido por macroalgas, altas concentrações de chumbo são conhecidas por induzirem a produção de espécies reativas de oxigênio. Além disso, este elemento é capaz de reagir com o enxofre e o nitrogênio das células, e de deslocar outros íons metálicos essenciais e estruturais como Cálcio, Ferro e Magnésio do aparato fotossintético. Ademais, o chumbo é capaz ainda de interagir com grupos sulfatados e íons metálicos envolvidos em diversos processos enzimáticos (Dao and Beardall, 2016).



## Cobre (Cu)

O cobre é um elemento muito utilizado em ligas metálicas para condutores e fios elétricos, por ser maleável e conduzir energia de forma eficiente. Também é utilizado em tintas para evitar a incrustação em cascos de navios e usado em sensores para medir parâmetros químicos da água do mar. Por ser um elemento de alta utilidade para a população humana, o seu descarte também é elevado, e por isso, pode ser prejudicial a cadeia trófica marinha.

Elemento essencial para as macroalgas, o cobre em águas marinhas apresenta suas menores concentrações em médias profundidades (Millero, 2013) com concentrações maiores em águas superficiais e de fundo. Cobre é conhecido por ser cofator enzimático e carreador de elétrons. Este elemento faz parte de biomoléculas e participa de processos vitais nesses organismos, no entanto, pode interferir em processos enzimáticos e ser altamente tóxico quando em concentrações elevadas (Andrade et al., 2004; Li et al., 2010). Em concentrações elevadas, o cobre pode afetar o equilíbrio das taxas foto-respiratórias, fazendo com que o consumo de oxigênio pela respiração seja maior que a produção pela fotossíntese (Küpper et al., 2002; Andrade et al., 2004). Além disso, altas concentrações deste elemento podem causar desnaturação de proteínas e inativação de enzimas, e ainda pode substituir o Mg causando a diminuição das clorofilas *a* e *b* e desta forma reduzir a eficiência fotossintética (Küpper et al., 2002).

Algas que se desenvolvem em ambientes altamente contaminados pelo cobre podem apresentar maior tolerância a este elemento do que espécimes de locais prístinos. Tal fato indica que a contaminação crônica leva a uma adaptação forçada e que a contaminação aguda pode representar risco elevado para o desenvolvimento destes organismos (Foster, 1977; Correa et al., 1996).

## Zinco (Zn)

O zinco é classificado como um metal anfótero, ou seja, capaz de participar em compostos com características ácidas ou básicas, em águas marinhas apresenta as maiores concentrações em águas profundas (Millero,

2013). É um micronutriente essencial a inúmeros processos biológicos e faz parte de cerca de 300 enzimas em macroalgas marinhas (Li et al., 2010). Porém, quando em excesso, pode induzir a produção de espécies reativas de oxigênio, e apresentar efeitos deletérios ao organismo. A acumulação de Zinco pelas macroalgas ocorre através da adsorção do elemento em sítios específicos na parede celular, e pode ser influenciada positiva ou negativamente pela concentração de cádmio, cobre ou manganês (Fuge and James, 1973).

Li et al. (2010) verificaram que a adição de Zn em cultivos de macroalgas pode aumentar a sua taxa de crescimento até a concentração de  $653,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ , limite a partir do qual observaram um decréscimo nas taxas de crescimento destes organismos. A concentração média de Zn no mar é de cerca de  $4.4 \mu\text{g.L}^{-1}$  e as formas orgânicas são as mais comumente encontradas. As formas de  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{ZnCO}_3$  são as que podem ser encontradas livres com mais frequência (Amado Filho et al., 1997). Algumas das metaloproteínas utilizadas pelas células como antioxidantes, capazes de diminuir os efeitos deletérios causados pelas ERO's, tem o zinco como componente estrutural (Lesser, 2006). Portanto, uma das formas de detoxificação do zinco pode ser o aumento da síntese dessas metaloproteínas.

De forma geral, os mecanismos de defesa das macroalgas contra o excesso de metais incluem a exclusão do elemento de suas células (a exemplo de manganês e ferro) (Blaby-Haas and Merchant, 2017), a síntese de enzimas capazes de quelar estes compostos (ex. fitoquelatinas) (Pinto et al., 2003) e a ativação do metabolismo dos antioxidantes (metabólitos secundários que podem possuir alto valor comercial). Sob esta perspectiva, é importante estabelecer valores de *background* em macroalgas de locais prístinos para que seja possível avaliar o grau de contaminação de sistemas costeiros por elementos metálicos (Pinto et al., 2003; Moenne et al., 2016).

Os estudos com elementos-traço em macroalgas estiveram concentrados em sua maioria nos estuários e em ambientes costeiros (Cairrão et al., 2007) ou em estudos realizados *in vivo* e *in vitro* para estabelecer o potencial de bioacumulação e biosorção de elementos metálicos (Tonon et al., 2011). Em ambientes mais isolados, ou seja, ilhas remotas como Trindade, poucos estudos

sobre metais em algas foram realizados: Hardisson et al. (1998) trabalhou com populações algais das Ilhas Canárias, Ferreira et al. (2012), em Fernando de Noronha e Khristoforova and Bogdanova (1980) nas Ilhas Coral, próximas a Austrália. Ambientes polares receberam mais atenção nos últimos anos no que diz respeito a esses organismos/elementos (Farias et al., 2007; Picoloto et al., 2017). No entanto, ilhas oceânicas do Atlântico Sul oferecem uma oportunidade ímpar de estabelecer *background* em ambientes tropicais e subtropicais, e com baixo impacto antropogênico.

O Brasil possui apenas quatro ambientes oceânicos em todo seu território marítimo, um atol (Rocas) e três arquipélagos (Fernando de Noronha, São Pedro e São Paulo, e o Arquipélago de Trindade e Martin Vaz). A Ilha da Trindade ocupa uma posição estratégica, aumenta em 430 mil km<sup>2</sup> a Zona Econômica Exclusiva (ZEE) brasileira, além de ser um ecótono e ou área de trânsito de espécies, que pode receber organismos de distintas áreas, através da Corrente do Brasil e de vórtices de outras correntes (Ekau and Knoppers, 1999). Por não sofrer influência antrópica acentuada quando comparada às ilhas costeiras, a Ilha da Trindade configura um dos raros locais prístinos da ZEE brasileira. No entanto, devido à distância do continente, a logística amostral torna-se complexa e, conseqüentemente, poucos estudos macroficológicos foram realizados na área (Pedrini et al., 1989; Yoneshigue-Valentin et al., 2005; Villaça et al., 2006). Portanto, o monitoramento frente a mudanças ambientais e a detecção de impactos antrópicos torna-se muito difícil, tornando importante quantificar e monitorar os níveis em áreas prístinas, como a Ilha da Trindade, para o estabelecimento de uma linha de base para comparação com áreas costeiras.

Na Ilha da Trindade ocorreram apenas dois estudos com foco em elementos metálicos. O primeiro, em 2012, trata-se de uma caracterização geoquímica dos solos efetuada por Clemente e Col. Esta limitou-se ao levantamento da composição dos solos da ilha. Os autores registraram elevadas concentrações totais de Fe e Al nos solos, e homogeneamente distribuídas, independente da altitude e proximidade do mar. Na fração orgânica encontraram concentrações significativas de K, Mn, Ni e Zn, porém, as maiores concentrações foram de Cu total. O segundo estudo, de Theophilo (2013), determinou as

concentrações de elementos-traço essenciais e potencialmente tóxicos em caranguejos, peixes e aves da Ilha da Trindade, encontrando concentrações elevadas de Zn, e abaixo do limite de detecção para Hg. No entanto, nenhum dos dois estudos considerou as concentrações de elementos-traço em produtores primários como as macroalgas.

Além destes dois estudos realizados em Trindade (Clemente et al., 2012; Theophilo, 2013), há também o trabalho de Ferreira et al. (2012), no qual foram dosados os níveis de 20 elementos inorgânicos em 11 espécies de macroalgas na Ilha de Fernando de Noronha e estabelecida uma relação entre os elementos presentes nas rochas em que as algas cresciam e suas concentrações nos talos algais.

Em suma, a Ilha da Trindade constitui um ambiente pristino com características geomorfológicas e de formação vulcânica peculiares, praias abrigadas com formação de enseadas, praias expostas com formação de parcel e praias com presença de descarga de água subterrânea, fatores que podem influenciar nas concentrações de metais encontrados em macroalgas. Neste contexto, este estudo estabeleceu as concentrações basais dos elementos-traço As, Zn, Cu, Cd, Hg e Pb para Ilha da Trindade e para dois pontos na região costeira do Brasil (Aracruz-ES e Matinhos-PR), tornando possível a comparação com outras regiões impactadas ou pristinas ao redor do globo.

## **Objetivo Geral**

Investigar os níveis de elementos traço em diferentes espécies de macroalgas vermelhas e pardas conspícuas da Ilha da Trindade.

## **Objetivos específicos**

1. Estabelecer as concentrações basais dos seguintes elementos traço: As, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb para as faces norte e sul da ilha, assim como para o litoral do Paraná e do Espírito Santo.
2. Averiguar, de forma exploratória, se ocorrem variações das concentrações basais de metais traço nas macroalgas da Ilha da Trindade em caráter: i) interespecífico e ii) espacial;

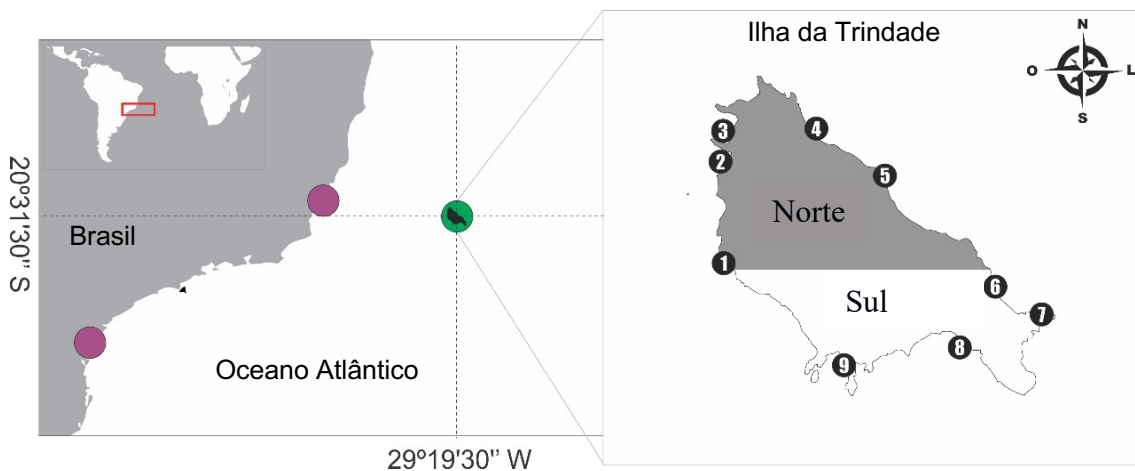
3. Comparar os níveis de elementos traço encontrados nas frondes macroalgais da Ilha da Trindade com aqueles encontrados em frondes coletadas em duas outras localidades da costa brasileira.

## Material e Métodos Geral

### Desenho Amostral

Foram coletadas amostras em 9 pontos da ilha da Trindade durante o inverno de 2016 e durante o verão de 2016/2017 (Figura 1), visando mensurar as concentrações basais de elementos-traço em espécies macroalgais.

Para fins de comparação dos níveis registrados na Ilha da Trindade (local pristino) com índices verificados em regiões costeiras (impactadas), foram coletadas amostras na Ilha do Farol, município de Matinhos no Litoral do Paraná (Litoral estreito com 2 embaiamentos e o 2º maior porto graneleiro da América do Sul), e na Costa das Algas (Área de proteção ambiental, localizada próximo a foz do Rio Doce) no município de Aracruz no Litoral do Espírito Santo ambas durante o verão 2016/2017 (Figura 1).



*Figura 1:* Locais onde foram amostradas macroalgas, no continente (em roxo) e na Ilha da Trindade (verde), separados em faces norte e sul. Eme (1), Noroeste (2), Orelhas (3), Cabritas (4), Portugueses (5), Andradas (6), Parcel das Tartarugas (7), Príncipe (8) e Praia do lixo (9).

## Área de estudo

### Ilha da Trindade

A Ilha da Trindade, juntamente com Martin Vaz, está situada a cerca de 1140 km a leste de Vitória-ES, e é a única porção visível da cordilheira submarina Vitória-Trindade. São ilhas de origem vulcânica e, atualmente, pertencem ao Brasil (Faria et al., 2012). A Ilha da Trindade, localizada entre as coordenadas 20°31'30"S e 29°19'30"W, emergiu da zona abissal há cerca de 3,5 milhões de anos, possui 10,4 Km<sup>2</sup> de área emersa, elevando-se a 5.500 metros do fundo oceânico. O clima é oceânico tropical, com temperatura média anual de 25°C. O mês de fevereiro é o mais quente do ano (30°C) e agosto apresenta as mais baixas temperaturas do ar (17°C). A Ilha de Trindade é banhada pelas águas da Corrente do Brasil, com salinidades médias de 37. Os índices de radiação ultravioleta ficam em torno de 6 durante os meses de inverno e 10 durante os meses de verão.

Durante o verão ocorrem chuvas periódicas, as quais são de extrema importância para a flora terrestre da ilha, pois abastecem o lençol freático e, conseqüentemente, diversas fontes de água potável espalhadas pela ilha (Alves, 1998). Trindade, juntamente com Martin Vaz, aumentam em 430 mil km<sup>2</sup> a Zona Econômica Exclusiva (ZEE) brasileira e ocupam uma posição estratégica e de transição, podendo receber organismos de origem tropical, oriundos do Brasil, Caribe e África. Esse complexo insular integra os habitats das macroalgas bentônicas mais isolados e distantes do litoral brasileiro (Oliveira et al., 2004; Yoneshigue-Valentin et al., 2005). Possui praias predominantemente arenosas com formações de *beachrock* (Calliari et al., 2016) que propiciam habitat adequado para o desenvolvimento de macroalgas. Para a coleta foram escolhidas 9 destas praias (Figura 1), em 2 faces da ilha (Norte e Sul) e que apresentavam elevada biomassa algal.

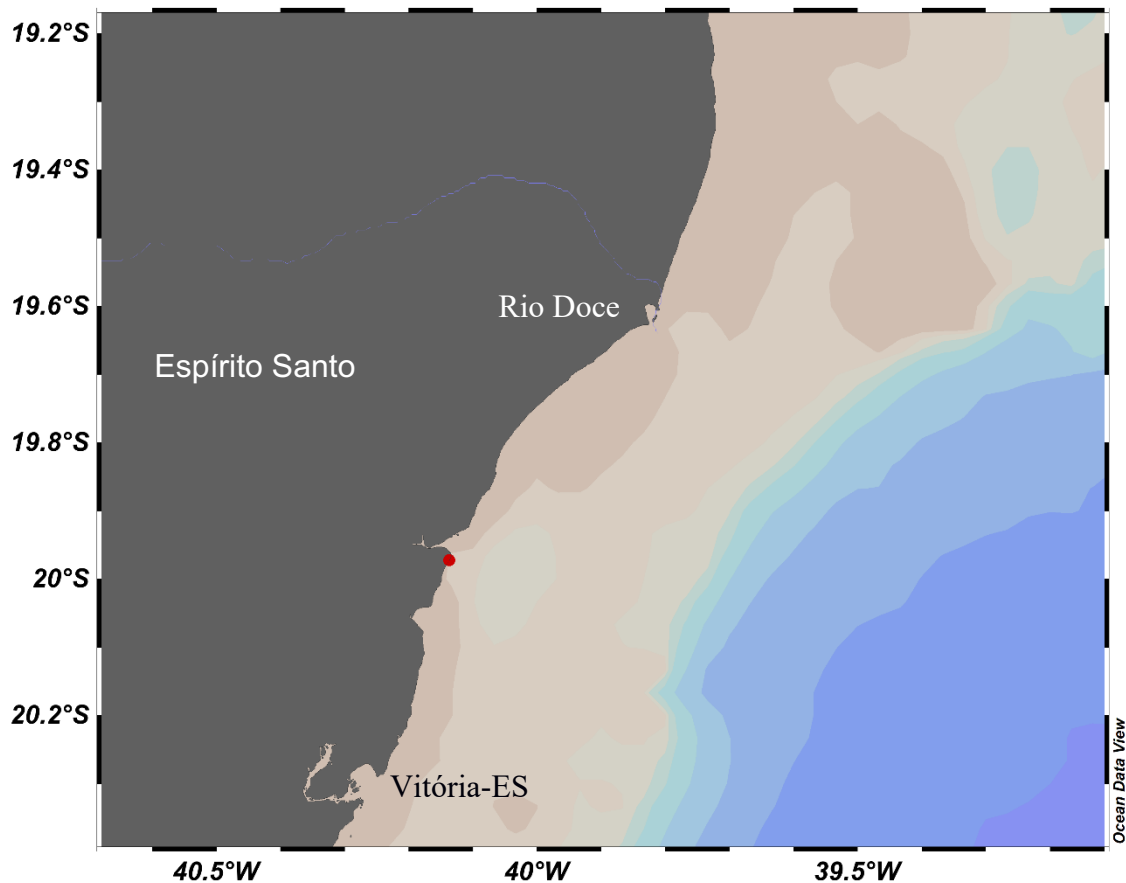
### Espírito Santo (ES)

O litoral do Espírito Santo possui cerca de 370 km de extensão e faz limite com os estados da Bahia e do Rio de Janeiro (Barata, 2004). Está na rota

turística brasileira, e possui muitas praias que ficam superpovoadas durante a alta temporada. Possui clima quente e úmido, com precipitação máxima durante os meses de verão e tem o inverno como estação seca. A temperatura média anual é de 24°C, não inferior a 16°C mesmo nos meses de inverno. Possui formação de barreiras em toda a extensão do litoral do estado, com aflorações cristalinas que permitem dividir o litoral em nordeste (Sul da Bahia a Vitória), central (Baía de Vitória a desembocadura do Rio Itapemirim) e sudeste (Rio Itapemirim – Rio de Janeiro) (Albino et al., 2001).

A amplitude de maré é cerca de 1,5 metros e os afloramentos rochosos fornecem substrato adequado ao desenvolvimento de macroalgas, juntamente com condições hidrodinâmicas e concentrações de nutrientes apropriadas ao seu desenvolvimento. O município de Aracruz, região norte do estado do Espírito Santo, compreende uma área de preservação ambiental (APA), e está localizada ao sul da Foz do Rio Doce, uma das regiões afetadas pelo acidente envolvendo a SAMARCO MINERAÇÕES S.A., o qual pode ter liberado cerca de 50 milhões m<sup>3</sup> de rejeitos de minério no rio e que chegaram ao oceano como uma pluma vermelha (Marta-Almeida et al., 2016; Cagnin et al., 2017; Hatje et al., 2017).

O estado do Espírito Santo apresenta alta diversidade específica e é caracterizado como uma zona de transição entre as ficofloras do norte/nordeste e do sul/sudeste do país (Horta, 2001). Isto ocorre devido à heterogeneidade do ambiente e características climáticas favoráveis. (Horta et al., 2001). A coleta de 4 espécies com alta biomassa macroalgal foi realizada na área de proteção ambiental (APA) – Costa das Algas (19°57' 14" S, 40°8' 58" W) no município de Aracruz-ES (Figura 2).



*Figura 2:* Local amostrado no litoral do Espírito Santo, município de Aracruz, APA-Costa das Algas (Área de proteção ambiental) área afetada pela foz do Rio Doce e pelo recente acidente com a mineradora SAMARCO.

### **Paraná (PR)**

O Litoral paranaense apresenta considerável aumento populacional nos meses de verão. A precipitação varia entre 34,4 e 421,2 mm<sup>3</sup>, com temperatura da água mínima de 19° C máxima de 25°C e a salinidade entre 28 e 38 (Lana et al., 2001). O clima regional é subtropical úmido mesotérmico, com duas estações bem definidas: a chuvosa no verão e a seca no inverno e temperaturas médias entre 15°C e 26°C (Bigarella et al., 1982). O período chuvoso inicia no final da primavera e dura a maior parte do verão (fevereiro ocorre maior precipitação); enquanto que o período seco começa no final de outono permanecendo até o final do inverno (julho e agosto). A porção leste, mais externa do Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá, é dominada por águas da plataforma continental adjacente, enquanto que a porção oeste tem maior influência fluvial.



O segundo maior porto graneleiro da América Latina, Porto Dom Pedro II, encontra-se na Baía de Paranaguá, uma área que concentra grande parte de empresas e cooperativas que transportam fertilizantes e produtos químicos em geral, incluso petroquímicos, enriquecendo a água do estuário, e adjacências costeiras, com poluentes orgânicos e metálicos. A Ilha do Farol localizada no Município de Matinhos (25°51'03"S, 48°33'10"W) foi escolhida para amostragem de macroalgas por possuir uma ficoflora com zonação bem definida e por receber aportes direto de matéria orgânica durante os meses de verão devido ao aumento populacional brusco durante a alta temporada, além de sofrer a influência da pluma da Baía de Guaratuba e do Complexo Estuarino de Paranaguá (Pellizzari et al., 2014), a cerca de 20 km ao Norte da Ilha do Farol (Figura 3). Neste local foram amostradas 3 espécies algais (*Padina gymnospora*, *Gracilaria sp.* e *Sargassum vulgare var. nanum*) para análise da concentração de elementos-traço.

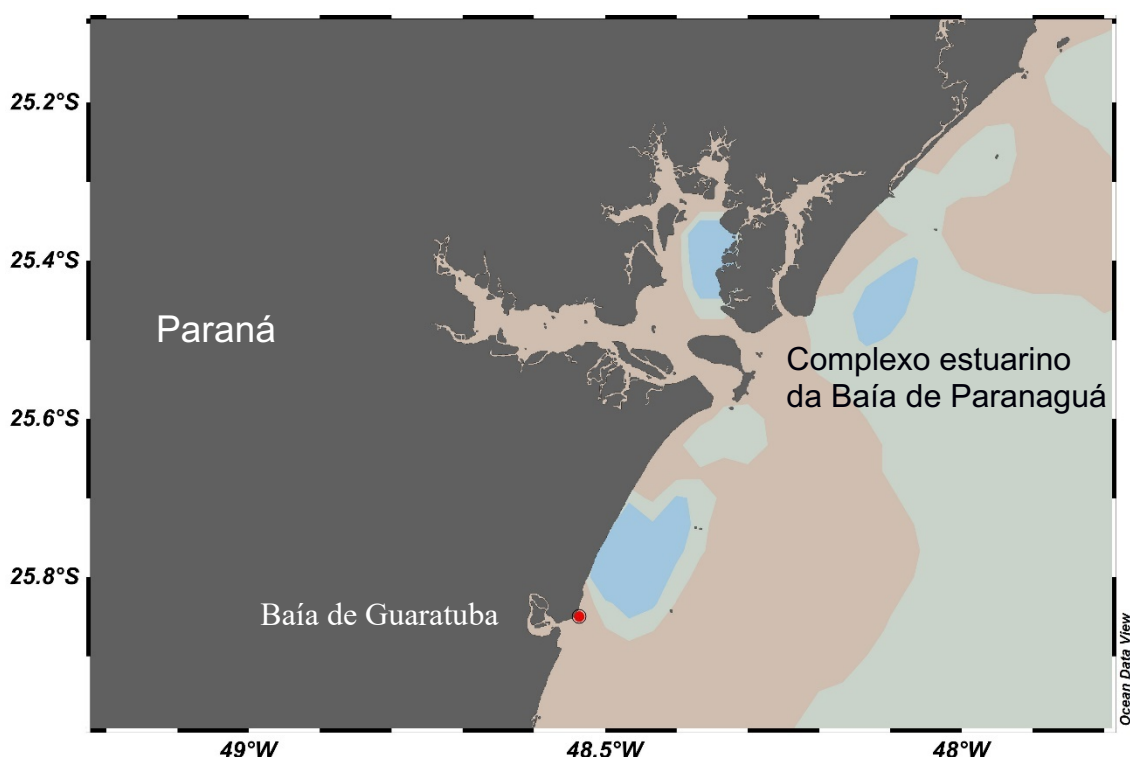


Figura 3: Local amostrado no litoral do Paraná, município de Matinhos (em vermelho) sob influência da desembocadura de 2 baías, a maior trata-se do complexo estuarino da Baía de Paranaguá, e a menor trata-se da Baía de Guaratuba

## Coleta e Identificação

A coleta de macroalgas foi realizada em 9 praias na Ilha da Trindade durante o Inverno de 2016 e o Verão 2016/2017; e em 2 localidades continentais (ES e PR) durante o verão 2016/2017. As amostragens da Ilha da Trindade foram realizadas dentro do Programa de Pesquisas da ilha da Trindade (PROTRINDADE), apoiado logisticamente por navios da Marinha do Brasil, via Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar (SECIRM). As amostragens do material algal foram realizadas por meio de raspagem do substrato consolidado com espátulas plásticas descartáveis, em zonas de entremarés e de infra litoral raso, sendo a última amostrada através de mergulho livre. As amostras de macroalgas 1kg de biomassa (massa úmida), de espécies conspicuas foram acondicionadas em sacos plásticos e transportadas até o laboratório. As amostragens foram realizadas em marés baixas de sizígia (previsão obtida no site da DHN, Marinha do Brasil) para facilitar o acesso aos bancos de maior biomassa.

O material coletado foi então lavado em água ultrapura (Milli-Q) (Fárias et al 2015; Ferreira 2012, Astorga-España 2015) para retirada de sedimento e epífitas e, então congelado para transporte aos laboratórios: Laboratório de Ficologia e Qualidade de Água Marinha (UNESPAR) e de Hidroquímica (FURG) para identificação das espécies e determinação dos níveis dos elementos traço em talos macroalgais, respectivamente. A temperatura da água de superfície, a salinidade e o pH foram mensurados *in situ* com um termômetro e um refratômetro.

Para realização das análises foram escolhidas as espécies que apresentavam maior biomassa em cada um dos pontos visitados. Foram coletadas amostras de 2 dos 3 grandes grupos algais (PHAEOPHYCEAE e RHODOPHYTA). Espécies de macroalgas do grupo CHLOROPHYTA não foram analisadas neste estudo, uma vez que apenas o gênero *Cladophoropsis sp.* ocorreu em alta biomassa durante as campanhas amostrais, e sua forma morfofuncional filamentosa dificultou o processo de retirada de sedimento, além de não ter ocorrido nas regiões costeiras para comparação.

Na Ilha da Trindade, foram coletadas amostras de 4 espécies: *Dictyopteris delicatula* J.V. Lamouroux, e *Canistrocarpus cervicornis* (Kützing) De Paula & De Clerck (PHAEOPHYCEAE), *Ceratodictyon variabile* (J. Agardh) R.E. Norris e *Palisada perforata* (Bory) K.W. Nam (RHODOPHYTA).

No Litoral do Paraná e do Espírito Santo foram coletadas amostras de 6 espécies: *Sargassum filipendula* C. Agardh, *Sargassum vulgare* var. *nanum* E.de Paula, *Zonaria tournefortii* (J.V. Lamouroux) Montagne and *Padina gymnospora* (Kützing) Sonder (PHAEOPHYCEAE), *Gracilaria* sp. Greville, e *Palisada perforata* (Bory) K.W. Nam (RHODOPHYTA), espécies conspícuas na região costeira e com características morfofuncionais semelhantes às coletadas na ilha.

As macroalgas foram divididas conforme seu grupo morfofuncional, que procura agregar em poucos grupos as formas, texturas e tamanhos de todas as espécies de macroalgas visando facilitar estudos de monitoramento, seguindo Steneck and Dethier (1994). Todas as RHODOPHYTA foram consideradas 'terete' (macroalgas corticadas que em corte transversal tem aspecto carnosos cilíndrico), enquanto as PHAEOPHYCEAE foram consideradas corticadas foliáceas (*Padina* sp. *Dictyopteris delicatula* e *Canistrocarpus cervicornis*) ou coriáceas (*Sargassum* spp.).

## **Dosagem das Concentrações de Elementos-traço**

### **Preparo de amostras**

As amostras coletadas e identificadas foram liofilizadas até peso constante, em frascos previamente descontaminados, seguindo protocolo padrão utilizado no laboratório de Hidroquímica.

Aproximadamente 1g de amostra foi triturada para reduzir o tamanho das partículas para o máximo de 30µm. Um total de 0,5g de amostra foi pesado e colocado em tubos de teflon para o processo de digestão. Esta foi realizada em uma extração semiforte com 8 ml de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e 2 ml de ácido clorídrico (HCL) adicionados aos tubos, os quais permaneceram à temperatura ambiente durante uma noite para a liberação dos vapores ácidos. Logo após, a

digestão foi realizada em micro-ondas (Marca Mars Xpress- versão 5), com rampa de aquecimento a 180°C de 15 minutos, mantidos em 180°C por 30 minutos e rampa de resfriamento de 15 minutos, segundo metodologia estabelecida por Almeida et al. (2017). Posteriormente, as amostras foram levadas a capela e mantidas em repouso durante 24 horas e então filtradas em papel filtro quantitativo (Whatman n° 44) em tubos do tipo *falcon* e avolumados a 50 ml com água ultrapura. A concentração da solução padrão utilizada para as análises foi de 10µg.ml<sup>-1</sup>. Após as análises, as concentrações finais dos metais

no tecido algal foram calculadas através da fórmula:  $\mu g \cdot g^{-1} = \frac{\frac{\mu g \cdot L^{-1}}{1000} \times VF \times Fd}{m}$

onde VF=volume final, Fd= fator de diluição calculado através da divisão do volume pipetado pelo volume final e m=massa utilizada. As concentrações finais foram expressas em µg.g<sup>-1</sup>, exceto para o mercúrio, que foi expresso em ng.g<sup>-1</sup>.

### Determinação de Cobre, Cádmio e Zinco

Cobre, Cádmio e Zinco foram analisados através de Espectrometria de Emissão Ótica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) da marca Perkins Elmer e modelo 2100 DV, em metodologia descrita por Larrea-Marín et al. (2010). Os parâmetros do equipamento são apresentados na tabela 1, as concentrações foram analisadas diretamente da solução mãe.

Tabela 1: Parâmetros de análise utilizados no ICP-OES para análise de elementos-traço em talos macroalgais

Metal	Plasma flux (L.min <sup>-1</sup> )	Auxiliar Flux (L.min <sup>-1</sup> )	Nebulizer (L.min <sup>-1</sup> )	Potency (watts)	Wavelength (nm)
Cu	15	0.2	0.6	1300	327.393
Zn	15	0.2	0.6	1300	213.857
Cd	15	0.2	0.6	1300	228.802

### Arsênio

As análises de arsênio foram realizadas com auxílio de um gerador de hidretos acoplado ao Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Perkin-Elmer). 500µl da solução padrão (10µg.ml<sup>-1</sup>) foram colocados em um tubo tipo *falcon* de 25 ml, ao qual foi adicionado 500µl de ácido clorídrico concentrado e 500µl de

ácido ascórbico para redução de As(V) para As(III) para possibilitar a detecção no equipamento. As amostras ficaram no escuro por 45min e depois foram volumados a 25 ml com água ultrapura. Para reação no equipamento foi utilizado Borohidreto e HCL (10%).

### **Mercúrio**

Para análise de Hg foi utilizado um detector de mercúrio gasoso (LUMEX®) com corretor de fundo Zeeman. Foi inserido 2ml da solução padrão (10µg.ml<sup>-1</sup>) no equipamento, juntamente com 1 ml de Cloreto Estanoso (SnCl<sub>2</sub> - 10% preparado no dia da análise) para induzir a reação de Hg<sup>2+</sup> para Hg<sup>0</sup> (gasoso) e tornar a análise possível.

### **Chumbo**

Por fim, chumbo foi analisado em forno de grafite no Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Perkin Elmer) diretamente da solução padrão. Para tal, foi utilizado o modificador de matriz universal Mg/Pd -1:1.

### **Validação Analítica**

Durante as análises das amostras foram mensurados o branco e soluções padrões multielementares de referência com concentrações conhecidas dos elementos investigados. A validação analítica (tabela 2) foi efetuada através da análise de Material de Referência Certificado – *Fucus vesiculosus* (Sigma-Aldrich). As soluções padrões foram analisadas periodicamente e, em casos onde o erro ultrapassou 10%, a análise foi refeita. O limite de detecção do método foi calculado através da análise de uma amostra aleatória. O desvio padrão das leituras (n=10) foi multiplicado pelo valor obtido pelo t-student para um intervalo de confiança de 99.9%.

Tabela 2: Concentrações dos elementos traço investigados nos materiais de referência certificados (Fucus vesiculosus -ERM-CD200 e fígado de peixe - Dolt-4) e analisados, % de recuperação e limites de detecção calculados.

Certified Reference Material	Certified	Measured (n=7)	% Recovery	Detection limit
As(µg.g <sup>-1</sup> )	55±4	52.3±4	95	4.84

ERM- CD200	Hg (ng.g <sup>-1</sup> )	18.6±1.6	13±3	70	11.89
	Pb (µg.g <sup>-1</sup> )	0.51±0.06	0.407±0.093	78	0.28
	Zn (µg.g <sup>-1</sup> )	25.3±1.7	25.5±1.9	101	0.43
		Certified	Measured (n=3)		
DOLT-4	Cd (µg.g <sup>-1</sup> )	31.2±1.1	29.6±0.3	95	0.04
	Cu (µg.g <sup>-1</sup> )	24.3±0.8	23.4±0.2	96	0.05

## Análises Estatísticas

Uma ANOVA Ortogonal foi efetuada para testar se haviam diferenças das concentrações de elemento traço entre os pontos analisados (fator fixo com quatro níveis: Norte, Sul, PR e ES) e entre os grupos algais (fator fixo com 2 níveis: Pardas e Vermelhas). Os dados das concentrações de elementos-traço foram testados para normalidade e transformados em log-normal quando a prerrogativa da ANOVA não foi satisfeita. Quando, após a transformação para log-normal, os dados continuaram sem distribuição normal, o procedimento sugerido por Underwood (1997) foi aplicado. O procedimento consiste em assumir valor alpha de 0,01, e não o tradicional 0,05. O teste *post-hoc* escolhido foi o Tukey HSD. Quando uma interação significativa entre os dois fatores era encontrada, o efeito principal de cada fator não foi avaliado.

Os valores de background foram calculados segundo o descrito por Chernova and Kozhenkova (2016), i. e., a concentração do limite superior foi calculada como  $Me+2MAD$  (a mediana mais o dobro dos desvios absolutos da mediana) e  $MAD(|X_i-Mex|)$ . Para definir o limite inferior os valores de  $Me_{15}-2MAD_{15}$  foram determinados para os 15% dos valores com as menores concentrações. O menor valor de background é considerado como o nível mínimo fisiológico, enquanto o limite superior é o limite de concentração em que um organismo consegue se aclimatar sob determinadas condições ambientais, com danos fisiológicos quando excedido. Todas as análises estatísticas e cálculos de limites foram realizadas no R (R Developer Core Team, 2017) e RStudio (RStudio Team, 2016).

## CAPÍTULO I

Este capítulo é referente ao manuscrito “Background levels of trace elements in brown and red seaweeds from Trindade, a remote island in the South Atlantic Ocean”. Este manuscrito foi publicado na revista *Marine Pollution Bulletin*.



Contents lists available at ScienceDirect

## Marine Pollution Bulletin

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/marpolbul](http://www.elsevier.com/locate/marpolbul)

## Baseline

## Background levels of trace elements in brown and red seaweeds from Trindade, a remote island in South Atlantic Ocean

M.C. Santos-Silva<sup>a,\*</sup>, E.C. Machado<sup>a</sup>, M. Wallner-Kersanach<sup>a</sup>, M.G. Camargo<sup>b</sup>, C. Andrade<sup>a</sup>, F. Sá<sup>c</sup>, F. Pellizzari<sup>d</sup><sup>a</sup> Universidade Federal de Rio Grande, Instituto de Oceanografia, Laboratório de Hidroquímica, Av. Itália km 8, CEP 96203-900 Rio Grande, RS, Brazil<sup>b</sup> Universidade Federal de Rio Grande, Instituto de Oceanografia, Laboratório de Organismos Bentônicos, Av. Itália km 8, CEP 96203-900 Rio Grande, RS, Brazil<sup>c</sup> Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Oceanografia, Laboratório de Geoquímica Ambiental, Av. Fernando Ferrari 514, CEP 29075-910 Vitória, ES, Brazil<sup>d</sup> Universidade Estadual do Paraná – Campus Paranaguá, Departamento de Ciências Biológicas, Laboratório de Ficologia e Qualidade de ÁguaMarinha, Comendador Correia Júnior, 117, CEP – 82203-280 Paranaguá, PR, Brazil

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Macroalgae  
Metals  
Baseline concentrations  
Potentially toxic elements  
Environmental monitoring

## ABSTRACT

Trace elements in organisms are normally higher in well-developed coastal areas than on oceanic islands. Few studies have used seaweeds as their sentinels on islands. This study established background levels of trace elements (As, Cd, Pb, Zn, Cu and Hg) for four seaweed species (*Dictyopteria delicatula* and *Canistrocarpus cervicornis*, brown algae; *Ceratodictyon variable* and *Palisada perforata*, red algae) from Trindade, an oceanic Brazilian island, and verified potential differences associated to distinct environmental conditions. Spatial differences were not detected for As, Hg and Cd in samples, although the highest concentrations of these elements were observed in brown seaweeds. The highest Zn, Pb and Cu concentrations in seaweeds from the only inhabited beach may be a signal of the onset of human footprints on this still pristine, remote island. By comparison with background described in the literature, concentrations of trace elements in seaweeds were low, thus, allowing them to be considered reference levels.

Trace elements (TE) occur naturally in the Earth's crust. Many of these chemicals can be considered essential to living organisms, whereas copper and zinc are fundamental to hundreds of metabolic active complexes (Li et al., 2010). In contrast, metals, such as lead, mercury, arsenic and cadmium do not have any known metabolic role and are toxic even at low concentrations (Henriques et al., 2017). These elements can be released into seawater either by natural sources (run-off, washout, dust, leaching) or by anthropogenic activities, such as the ones of textile, automotive and electronic industries (dos Santos et al., 2014; Costa et al., 2017; Henriques et al., 2017). Anthropogenic activities can elevate concentrations of hazard elements in seawater and bring adverse consequences to the environmental health. Sentinels species may be used to detect such contamination and seaweeds have become one of the most common organisms which have been applied to evaluate bioavailable levels of trace metals in the aquatic ecosystem (Rainbow, 2006).

Seaweeds, besides playing their roles as trophic chain base and shelter for many other marine organisms, can also accumulate dissolved trace metal from seawater. Their cell walls contain several

polysaccharides that offer adequate binding sites to metallic elements (Henriques et al., 2017). Another factor that can influence absorption and assimilation is their functional form. Malea et al. (2015) state that filamentous and sheet-like seaweeds can concentrate more metals than other morpho-functional groups.

Processes of trace metal removal occur in two phases: the first one, a quick and effective way, is the binding of these elements on their cell walls, whereas the second one, a slower process, consists in the entrance of these elements into cells, where they are assimilated and become part of metabolic molecules (Crist et al., 1988; Romera et al., 2007; Henriques et al., 2017).

High diversity of macroalgae (Rhodophyta, Phaeophyceae and Chlorophyta) occurs around coastal areas, mainly in remote pristine areas (Yoneshigue-Valentin et al., 2005; Villaça et al., 2006; Barbosa et al., 2008; Burgos et al., 2009; Pellizzari et al., 2014; Pellizzari et al., 2017). Some species can tolerate eutrophication and contamination by adapting to the conditions of the environment where are inserted. Studies of trace metals in seaweeds from marine environments have focused on estuaries and coastal sites (Cairrão et al., 2007; Fostier et al.,

\* Corresponding author.

E-mail address: [mcsilva@furg.br](mailto:mcsilva@furg.br) (M.C. Santos-Silva).<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.019>Received 16 February 2018; Received in revised form 27 July 2018; Accepted 8 August 2018  
0025-326X/ © 2018 Published by Elsevier Ltd.



2016). Few were carried out in remote and isolated areas, such as the Canary Islands (Hardisson et al., 1998), the Fernando de Noronha Island (Ferreira et al., 2012) and Coral Islands (Khrstoforova and Bogdanova, 1980). Some regions of the Earth are more pristine than others. Polar regions have received more attention concerning metal contents in seaweeds (Farias et al., 2007; Picoloto et al., 2017). However, remote pristine islands offer a unique opportunity to establish background concentrations and/or phycotoxic limits in seaweed, once the main influence in this environment is naturally occurring metal in soils on islands, atmospheric deposition and dissolved elements carried by oceanic currents.

Trindade Island (20°31'30"S and 29°19'30"W) is a Brazilian oceanic island, 1170 km from the coast, in the Southwestern Atlantic Ocean. The island has currently been occupied by military and scientific staff, whose permanent contingent is 40 people (on Calhetas and Portuguese beach). The island, considered the biggest marine protection area in the Atlantic Ocean, has been the goal of some important studies of biogeography and ecology, such as the one carried out by Pinheiro et al. (2017). Trindade Island, which is part of the Vitória-Trindade Ridge, is east-west oriented (Almeida, 2006), 5600 m above the ocean floor and 600 m above sea level (Ivar do Sul et al., 2014), formed on fracture zones derived from plate spreading along the mid-ocean ridge and permeated by oceanic elevations especially when they drift over hot-spots or mantle plumes (Calliari et al., 2016).

There is no direct anthropogenic influence on concentrations of trace metals in water and organisms on the island. The main natural sources of trace elements in seawater and seaweeds are island leaching and atmospheric deposition (Theophilo, 2013). Influences from submarine groundwater discharge on volcanic islands may be also considered due to high permeability of their volcanic rocks (Jeong et al., 2012).

Despite the ecological role and strategic position of the island reported in recent studies (Pinheiro et al., 2017), levels of trace metals in seaweeds have not been investigated. In addition, most studies of absorption and adsorption mechanisms and potential removal of trace metals by seaweeds were performed *in vitro* (Tonon et al., 2011; Jarvis and Bielmyer-Fraser, 2015). As a result, they may not reflect macroalgae responses to their various levels and distinct environmental conditions realistically.

Sánchez-Quiles et al. (2017) compiled data from open source and reviewed the global distribution of trace metals in marine macrophytes, however they include no data from oceanic islands. These pristine areas may give us insights about the natural concentrations of these elements in wild/pristine organisms in comparison with contaminated areas. Data from remote places are, however, hard to generate due to difficulties in sampling and most of them are from Antarctica or Arctic circles.

Considering that there are several gaps in the determination of background levels of trace metals and few studies of islands around the globe using seaweeds by proxy (Khrstoforova and Bogdanova, 1980; Hardisson et al., 1998; Ferreira et al., 2012). This study aimed: i) to determine the background levels of some trace elements (TE) in brown and red seaweed species from Trindade Island; and ii) to investigate the spatial influence, considering existing data from hydrodynamics and current patterns associated to current predominance in seaweed group variability and TE contents.

Seaweeds were collected on Trindade Island during Winter 2016 and Summer 2017 along nine different beaches (Fig. 1). The most abundant species found on the island were selected for this study: *Dictyopteris delicatula* J.V. Lamouroux, and *Canistrocarpus cervicornis* (Kützting) De Paula & De Clerck (PHAEOPHYCEAE), *Ceratodictyon variabile* (J. Agardh) R.E. Norris and *Palisada perforata* (Bory) K.W. Nam (RHODOPHYTA). Specimens were collected from beachrocks and biogenic substrate with a plastic spatula washed in local water to remove sand and epiphytic organisms. Samples, approximately 1 kg of humid biomass, were then stored in clean plastic bags. In the laboratory, they

were quickly washed in ultrapure water and frozen at  $-17^{\circ}\text{C}$ . Temperature and salinity were measured *in situ* by a thermometer and a refractometer, respectively. All species were separated considering their functional groups, as proposed by Steneck and Dethier (1994). All RHODOPHYTA are considered terete corticated (*Ceratodictyon variabile* and *Palisada perforata*) whereas PHAEOPHYCEAE are considered foliose corticated (*Dictyopteris delicatula* and *Canistrocarpus cervicornis*).

Samples were identified by a morphological analysis of vegetative and reproductive features throughout thalli histological sections, and then lyophilized (SYCLON – 10 N) and macerated with a pestle in a ceramic bowl. All seaweed analyses were carried out in triplicate. The mineralization technique was a well-established method of microwave assisted digestion (Almeida et al., 2017). The process consists in adding 0.5 g dried material to a Teflon flask with 8 ml  $\text{HNO}_3$  and 2 ml HCl to react overnight at room temperature. The following heating program was carried out by microwave (MARSXpress, CEM, USA): heating ramp for 15 min at  $200^{\circ}\text{C}$ , 15-min hold time at  $200^{\circ}\text{C}$  and 20-min cooling time.

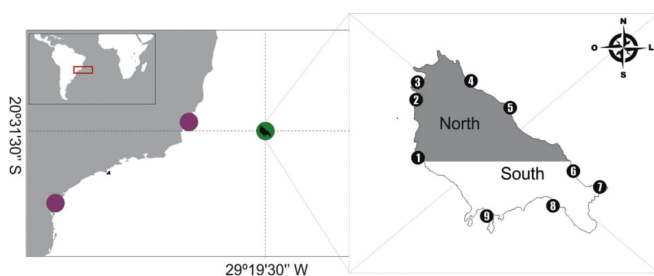
Six distinct trace elements were analyzed. Quantification of cadmium (Cd), zinc (Zn) and copper (Cu) levels in seaweeds was conducted by an Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) (Perkin Elmer, model 2100DV) (Larrea-Marín et al., 2010). To determine mercury (Hg) concentration in seaweeds, a Mercury Analyzer LUMEX<sup>®</sup> was used. Five milliliter mineralized sample was added to a cell of the equipment, followed by 1 ml  $\text{SnCl}_2$  10%. The product of the reaction of  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{SnCl}_2$  gaseous mercury ( $\text{Hg}^0$ ), was measured. Arsenic (As) was analyzed by an atomic absorption spectrophotometer coupled with a hydride generator. Firstly, 500  $\mu\text{l}$  sample was added to 500  $\mu\text{l}$  ascorbic acid and 500  $\mu\text{l}$  concentrated HCl. Then, it was completed to 25 ml with ultrapure water. Finally, lead (Pb) was measured by a graphite furnace atomic absorption spectrophotometer (GF-AAS, Perkin Elmer, Analyst 600). As and Pb were analyzed by GF-AAS due to their low concentrations in the macroalgae tissue and incompatible work range in ICP-OES.

Quality control of the analysis was conducted with the use of two certified reference materials (Table 1), i. e., seaweed *Fucus vesiculosus* (ERM-CD200), provided by Sigma-Aldrich<sup>®</sup>, and Dogfish liver (DOLT-4), from the National Research Council Canada. Because of low concentrations of Cd and Cu in the ERM-CD200 certified reference material, DOLT-4 was used as quality control in those analyses. The detection limit of the method was calculated by the analysis of a random sample and 10 reading times. Standard deviation of the mean was multiplied by the *t*-Student value for 99.9% confidence.

To verify spatial differences among sampling sites, they were grouped according to the predominance of currents and the hydrodynamic conditions as North and South island faces (Fig. 1), following Calliari et al. (2016).

Data on Trindade Island were compared with trace metal in seaweeds from the same morpho-functional groups occurring worldwide and samples collected (by opportunity) on the Brazilian coast with two different types of contamination sources. Brazilian coast sites are: a) in Costa das Algas, Aracruz ( $19^{\circ}58'19.8''\text{S}$  and  $40^{\circ}08'13.4''\text{W}$ ), in Espírito Santo (ES) state, which has been recently affected by a failure of a tailing dam, which released  $> 50$  million  $\text{m}^3$  mining tailing in the Doce River and reached the Atlantic Ocean as a red plume (Cagnin et al., 2017; Hatje et al., 2017; Marta-Almeida et al., 2016); and b) on the Paraná coast ( $25^{\circ}50'59.5''\text{S}$   $48^{\circ}32'11.7''\text{W}$ ), which is influenced by the Paranaguá Bay, the Dom Pedro II harbor and over-populated beaches (Fig. 1).

Orthogonal ANOVAs were applied to test for significant differences among concentrations of trace metal in the sampled sites (fixed factor with two levels: North and South) and in seaweed groups (fixed factor with two levels: Brown and Red). Data on concentrations of trace metals were tested for normality and log transformed when the ANOVA assumption was not met. If log transformed data were not normal yet, then the procedure suggested by Underwood (1997) was applied. It



**Fig. 1.** Sampling sites on Trindade Island: Eme (1), Noroeste (2), Orelhas (3), Cabritas (4), Portuguese (5), Andradas (6), Parcel das Tartarugas (7), Príncipe (8) and Praia do Lixo (9). Four sites are in the South face (blue) and five are in the North Face (green). Purple points represent continental sites on the southeastern Brazilian coast: Espírito Santo (ES) state in the north and Paraná (PR) state in the south. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

consisted in assuming alpha level of 0.01, instead of traditional 0.05. The chosen *post hoc* test was the Tukey HSD test. When significant interactions between both factors were found, main effects were not evaluated.

Background values were calculated following Chernova and Kozhenkova (2016), i.e., the upper and lower threshold concentrations were found as  $Me15 \pm 2MAD15$  (the median minus/plus double median absolute deviations of the least 15% of the values in the sampling) and  $MAD15 = Me15 (|Xi - Mex|)$ . The lowest background threshold of a trace element is considered the minimum physiological level whereas the upper limit is the threshold concentration of an element in an organism to which the species adapts under certain environmental conditions, but with physiological damage when concentrations exceed the limit (Chernova and Kozhenkova, 2016). All statistical analyses and threshold calculations were performed by R (R Developer Core Team, 2017).

Zn background values were remarkably higher in seaweeds from the North face (Table 2), ranging from 6.06 and 11.12  $\mu\text{g g}^{-1}$  (North face) and between 3.57 and 3.89  $\mu\text{g g}^{-1}$  (South face). Arsenic background levels were higher in the South face; ranging from 15.93 and 17.17  $\mu\text{g g}^{-1}$  (South face) and between < 4.84 and 23.21  $\mu\text{g g}^{-1}$  (North face). Cu, Pb, Cd and Hg background values were below their detection limits.

Zn concentration in seaweeds from Trindade Island ranged from 3.57  $\mu\text{g g}^{-1}$  (South face) to 79.15  $\mu\text{g g}^{-1}$  (North face) (Table 3). Concentrations of Cu ranged from below the detection limit to 33.55  $\mu\text{g g}^{-1}$  in *Dictyopteris delicatula* (brown seaweed) (Table 4) collected on Portuguese Beach (North face). Pb mean concentrations were 1.53  $\mu\text{g g}^{-1}$  (North) and 0.83  $\mu\text{g g}^{-1}$  (South). The highest average level on the island's North face is due to high concentration in brown algae *Dictyopteris delicatula* from Orelhas Beach, i. e., 6.60  $\mu\text{g g}^{-1}$ . In the South face, the highest concentration – 2.11  $\mu\text{g g}^{-1}$  – was found in *Palisada* sp., which was collected on Andradas Beach. Arsenic had different concentrations in the macroalgal groups; highest levels were found in the brown algae. Mean concentrations on the island were 25.5  $\mu\text{g g}^{-1}$  and 22.7  $\mu\text{g g}^{-1}$  in the North and South faces, respectively, with no

significant differences between faces. The highest As levels were found in brown seaweed whose mean value was 26.93  $\mu\text{g g}^{-1}$  and contents ranged from 13.46  $\mu\text{g g}^{-1}$  to 49.52  $\mu\text{g g}^{-1}$ . As mean value in red algae was 14.59  $\mu\text{g g}^{-1}$  (ranging from 5.73  $\mu\text{g g}^{-1}$  to 21.66  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Cd and Hg concentrations were only detectable in brown algae. Hg was not detected in seaweeds on 7 out of 9 beaches under investigation on the island. Hg concentrations only exceeded the detection limit (11.89  $\text{ng g}^{-1}$ ) on Portuguese and Orelhas beaches, both at the North face with mean of 22.25  $\text{ng g}^{-1}$ . Cd levels were only below the detection limit at two beaches from the nine investigated. However, at very low concentrations, i. e., mean values were 0.16 and 0.15  $\mu\text{g g}^{-1}$  in the North and South faces, respectively. The brown seaweed *Dictyopteris delicatula* showed the highest mean value of 0.18  $\mu\text{g g}^{-1}$  for Cd.

Temperature and salinity were measured in both sampling seasons on the island. Mean salinity of 37.5  $\pm$  0.7 PSU (min. 36 and max 39) was verified during summer, whereas 36.9  $\pm$  0.8 PSU (min 36 and max 39) was registered during winter. Mean temperature in the summer was 26.6  $\pm$  1.2  $^{\circ}\text{C}$  (min 24 and max 28) while 24.2  $\pm$  0.8  $^{\circ}\text{C}$  (min of 23 and max 25) was recorded in the winter. There were no significant differences between the North and South faces regarding these punctual abiotic data on the island.

Oceanic islands and other remote marine systems have been the target of studies of global trace metal distribution. However, only three studies with this focus were carried out on Trindade Island. Clemente et al. (2009) and Clemente et al. (2012) investigated the formation and distribution of some metallic elements in Trindade soil and found high levels of Cu in organic fraction of soils and uniformly distributed Zn concentration. In the present work high concentrations of zinc (37.54  $\pm$  21.84  $\mu\text{g g}^{-1}$  in North face and 9.43  $\pm$  5.61  $\mu\text{g g}^{-1}$  in South face) were found in all samples from the island, and high concentrations of copper in thalli sampled only in north face. Theophilo (2013) reports high Zn concentrations in crabs, birds and fishes and higher in crabs from Trindade island than in ones from other places. It corroborates results found by this study, since Zn and Cu levels were higher in seaweeds from Trindade island than those found in species in Brazilian coastal sites (Table 3). Zn and Cu are essential elements in trace

**Table 1**  
Mean trace element concentrations ( $\mu\text{g g}^{-1} \pm$  sd, dry weight) in the certificate reference materials, percentage of recovery and method detection limits (DL) ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

Certified reference material		Certified	Measured (n = 7)	% recovery	Detection limit
ERM-CD200	As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	55 $\pm$ 4	52.3 $\pm$ 4	95	4.84
	Hg ( $\text{ng g}^{-1}$ )	18.6 $\pm$ 1.6	17 $\pm$ 8	91	11.89
	Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0.51 $\pm$ 0.06	0.424 $\pm$ 0.093	83	0.28
	Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25.3 $\pm$ 1.7	25.5 $\pm$ 1.9	101	0.43
Certified reference material		Certified	Measured (n = 3)	% recovery	Detection limit
DOLT-4	Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	31.2 $\pm$ 1.1	29.6 $\pm$ 0.3	95	0.04
	Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	24.3 $\pm$ 0.8	23.4 $\pm$ 0.2	96	0.05

**Table 2**  
Basic statistical parameters and Background Thresholds calculated for both North and South faces on Trindade Island.

	North	South
<b>Zinc (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>		
N	35	25
Mean $\pm$ SD	37.5 $\pm$ 21.8	9.43 $\pm$ 5.61
Min–Max	6.93–79.15	3.57–22
Me $\pm$ 2MAD	31.6 $\pm$ 38.9	8.57 $\pm$ 8.82
Me15 $\pm$ 2MAD15	8.59 $\pm$ 2.53	3.72 $\pm$ 0.15
BV	6.06–11.12	3.57–3.89
CV, %	58	59.5
<b>Copper (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>		
N	35	25
Mean $\pm$ SD	4.16 $\pm$ 8.60	0.85 $\pm$ 0.8
Min–Max	< 0.05–33.55	< 0.05–2.57
Me $\pm$ 2MAD	1.37 $\pm$ 1.93	0.94 $\pm$ 0.83
Me15 $\pm$ 2MAD15	< 0.05	< 0.05
BV	< 0.05	< 0.05
CV, %	206	94.22
<b>Lead (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>		
N	35	25
Mean $\pm$ SD	1.31 $\pm$ 1.25	0.36 $\pm$ 0.51
Min–Max	< 0.28–6.6	< 0.28–2.11
Me $\pm$ 2MAD	1.28 $\pm$ 1.46	< 0.28
Me15 $\pm$ 2MAD15	< 0.28	< 0.28
BV	< 0.28	< 0.28
CV, %	95	140
<b>Arsenic (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>		
N	35	25
Mean $\pm$ SD	25.1 $\pm$ 7.7	24.8 $\pm$ 9.9
Min–Max	5.7–40.01	13.6–49.5
Me $\pm$ 2MAD	25.5 $\pm$ 5.8	22.7 $\pm$ 11.5
Me15 $\pm$ 2MAD15	11.99 $\pm$ 11.22	16.55 $\pm$ 0.62
BV	< 4.84–23.21	15.93–17.17
CV, %	30.7	39.9
<b>Cadmium (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>		
N	35	25
Mean $\pm$ SD	0.07 $\pm$ 0.09	0.08 $\pm$ 0.08
Min–Max	< 0.04–0.29	< 0.04–0.21
Me $\pm$ 2MAD	< 0.04	0.03 $\pm$ 0.07
Me15 $\pm$ 2MAD15	< 0.04	< 0.04
BV	< 0.04	< 0.04
CV, %	140.4	104.6
<b>Mercury (<math>\text{ng g}^{-1}</math>)</b>		
N	35	25
Mean $\pm$ SD	< 11.89	< 11.89
Min–Max	< 11.89–39.75	< 11.89
Me $\pm$ 2MAD	< 11.89	< 11.89
Me15 $\pm$ 2MAD15	< 11.89	< 11.89
BV	< 11.89	< 11.89
CV, %	273.91	< 11.89

N: number of samples used in the analysis; Mean  $\pm$  SD: mean  $\pm$  standard deviation; Min–Max: minimum and maximum concentrations under analysis; Me  $\pm$  2MAD: median  $\pm$  double median absolute deviation; Me15  $\pm$  2MAD15: median  $\pm$  double median absolute deviation of the least 15% values; BV: background values, CV: coefficient of variation.

concentrations and their absorption by seaweeds is higher by comparison with toxic elements, such as Hg and Cd. Besides, they are easily absorbed when toxic elements are found at very low concentrations (Küpper et al., 2002; Chan et al., 2003; Romera et al., 2007; Chakraborty et al., 2014; Jarvis and Bielmyer-Fraser, 2015), as occurred in the pristine and non-contaminated Trindade Island.

Significant differences in Cu and Zn contents in seaweeds found in North and South faces could also be explained by different hydrodynamic conditions, i. e., on sheltered beaches in the North face, trace metal absorption by seaweeds could have been favored. Beaches in the North face are more protected and form coves, so, residence times could be greater than those found in the south, where seaweeds are more exposed to currents and meteorological events (Calliari et al., 2016). It

suggests that less stressful environmental conditions, whether natural (physical) and/or anthropogenic, can favor the uptake of essential micronutrients in the island. Moreover, the metabolic assimilation of trace elements is subject to variations due to changes in temperature, light, pH and N availability and age of the plant (Huerta Diaz et al., 2007), although other sources of variation may also exist. Eide et al. (1980), for example, attributed seasonal variations in the uptake of zinc and cadmium by *Ascophyllum nodosum*, a brown seaweed, to the requirement of an extra input of metabolic energy in winter, while the lack of seasonal variations in the accumulation of lead was attributed to the fact that the uptake of this element is governed only by an ionic-exchange process. Ferreira (1991) reported intraspecific differences in Hg uptake by *Gracilaria verrucosa*, a red seaweed, attributed to variation on immersion periods and productivity rates, possibly acting synergistically. In addition, activation of defense mechanisms against toxic trace elements, such as antioxidant metabolism and syntheses of metal-chelating compounds, impose an energetic cost which damps the absorption of essential elements, such as Zn and Cu (Moenne et al., 2016). On the other hand, regarding more contaminated environments, it should be highlighted that an important macroalga feature is the ability to develop tolerance against chronic exposition of trace elements in excess (Moenne et al., 2016).

Zn and Pb concentrations were high on Cabritas Beach ( $64.19 \pm 13.47 \mu\text{g g}^{-1}$  for Zn and  $1.81 \pm 0.15 \mu\text{g g}^{-1}$  for Pb), a sandy beach (North face) permeated by beachrocks affected by small submarine groundwater discharge (SGD) (personal observation of a water outcrop of 0 PSU and in intertidal water 37 PSU). SGD is normally enriched with nutrients and metallic elements (Beck et al., 2010; Moore, 2010; Lee et al., 2011; Calliari et al., 2016), a fact that could explain high concentrations of these elements in macroalgae thalli. However, contribution of this source to trace elements budget on Trindade Island needs further investigation. According to Jeong et al. (2012), SGD can enrich water with trace elements by a factor of 3 to 70 times, by comparison with those concentrations of coastal water and water surrounding the volcanic island Jeju, in Korea, thus, corroborating data found in the present study. Moreover, dissolved inorganic nitrogen inputs through SGD are responsible for green tides (*Ulva* spp. and *Cladophora* spp.) around the world and, as observed at Jocheon harbor, on the Jeju island (Kwon et al., 2017). In addition, there is higher biomass of Chlorophyta around the island during certain months, according to Pellizzari et al. (submitted), suggesting the presence of SGD on other beaches along the island.

High concentrations of metallic elements (Zn:  $54.23 \pm 15.32 \mu\text{g g}^{-1}$ , Cu:  $12.83 \pm 14.04 \mu\text{g g}^{-1}$  and Pb:  $1.88 \pm 0.79 \mu\text{g g}^{-1}$ ) were observed in macroalgae from Portuguese beach, as well. It is a relatively impacted beach by comparison with other beaches on Trindade Island. High levels of trace elements in seaweeds may be associated to a shipwreck in surrounding waters. Its decomposed rests may constitute a potential local source of Cu, Zn and Pb, which originate from antifouling paints of vessels, in addition to high concentration of these elements in soil, as reported by Clemente et al. (2009). Moreover, higher levels of metallic elements were related after the shipwreck and rescue of the “Costa Concordia” in Giglio island (Squadrone et al., 2018). Besides, Portuguese beach is affected by Navy activities that supply the island with food and work material. The highest Cu, Zn and Pb concentrations found in seaweeds from this site evidence the beginning of the human footprint, although restricted, on this still pristine oceanic island. Consistently, the principal component analysis detected two groups (Fig. 2), in the island sampling sites (North and South). Zn, Cu and Pb high concentrations grouped the north samples, while the lowest concentrations of these elements occurred in the south, grouping these samples in the opposite side.

Hg appears globally among the priority metals to be monitored. Therefore, it is important to determine its concentrations in organisms from pristine areas such as Trindade Island so as to compare them with the ones of more impacted areas, since information on natural levels of

**Table 3**  
Mean trace element concentrations ( $\mu\text{g g}^{-1} \pm \text{sd}$ , dry weight) and ranges (minimum and maximum) in seaweeds from nine sampling locations on Trindade Island and from two sites on the Brazilian coast.

Location	Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Hg ( $\text{ng g}^{-1}$ )
Andradas	8.65 $\pm$ 4.72	0.58 $\pm$ 0.55	< 0.28 $\pm$ 0.58	19.35 $\pm$ 4.32	0.05 $\pm$ 0.08	< 11.89
	3.57–16.87	< 0.05–1.36	< 0.28–2.11	13.66–27.81	< 0.04–0.21	
Cabritas	64.18 $\pm$ 13.47	1.18 $\pm$ 0.17	1.81 $\pm$ 0.15	24.64 $\pm$ 1.81	< 0.04	< 11.89
	46.66–79.15	0.96–1.37	1.66–2.06	22.23–27.5		
Eme	13.14 $\pm$ 8.07	1.45 $\pm$ 0.16	0.40 $\pm$ 0.10	25.76 $\pm$ 1.94	0.18 $\pm$ 0.05	< 11.89
	6.93–22.56	1.31–1.64	0.28–0.51	23.61–28.91	0.09–0.23	
Noroeste	25.31 $\pm$ 6.20	2.04 $\pm$ 0.63	< 0.28	17.21 $\pm$ 11.40	< 0.04	< 11.89
	18.27–33.21	1.33–2.85	< 0.28–0.34	9.73–29.74	< 0.04–0.13	
Orelhas	24.79 $\pm$ 10.54	1.31 $\pm$ 0.22	1.73 $\pm$ 1.88	32.04 $\pm$ 5.78	0.11 $\pm$ 0.13	< 11.89
	9.68–33.57	1.00–1.64	0.51–6.60	23.44–40.01	< 0.04–0.29	< 11.89–26.72
Parcel	8.25 $\pm$ 1.65	1.05 $\pm$ 0.16	0.80 $\pm$ 0.13	23.50 $\pm$ 5.26	0.16 $\pm$ 0.02	< 11.89
	6.57–10.50	0.92–1.35	0.66–1.01	16.87–29.83	0.16–0.19	
Portuguese	54.22 $\pm$ 15.52	12.83 $\pm$ 14.09	0.89–3.20	1.88 $\pm$ 0.79	23.45 $\pm$ 5.58	< 0.04
	27.56–71.79	2.80–33.55	0.89–3.20	14.72–32.22	< 0.04–0.16	< 11.89–39.75
Praia do Lixo	3.95 $\pm$ 0.21	< 0.05	< 0.28	28.93 $\pm$ 0.95	0.17 $\pm$ 0.006	< 11.89
	3.72–4.16			27.62–29.52	0.16–0.17	
Príncipe	20.47 $\pm$ 1.35	2.53 $\pm$ 0.03	0.56 $\pm$ 0.05	47.57 $\pm$ 1.71	< 0.04	< 11.89
	19.41–22.00	2.51–2.57	0.50–0.60	46.26–49.52		
Ilha do Farol – Paraná (PR)	18.05 $\pm$ 11.13	1.40 $\pm$ 0.33	0.64 $\pm$ 0.62	54.77 $\pm$ 24.13	0.65 $\pm$ 0.45	< 11.89
	8.99–40.76	1.07–2.07	< 0.28–1.37	30.35–101.24	0.15–1.08	
Aracruz – Espírito Santo (ES)	13.25 $\pm$ 5.29	1.37 $\pm$ 0.85	3.31 $\pm$ 2.87	127 $\pm$ 41	0.49 $\pm$ 0.35	29.33 $\pm$ 29.86
	8.82–23.99	0.6–3.19	< 0.28–8.37	54–181	< 0.04–1.03	< 11.89–83.73

this element is scarce (Pacyna et al., 2009; Henriques et al., 2015; Fostier et al., 2016; Henriques et al., 2017; Sánchez-Quiles et al., 2017). Theophilo (2013) reported that Hg was below the quantification limit in all organisms (crabs, fishes and birds) sampled on Trindade Island, while, in this study, Hg concentrations, detected only in brown seaweeds, were between < DL and 39.75  $\text{ng g}^{-1}$ , below the values reported by other studies in different areas of the world, from 9.4 to 2300  $\text{ng g}^{-1}$  (Cairão et al., 2007; Fostier et al., 2016) and also below the values found in Espírito Santo site, collected during this study (Table 3). Lee et al. (2011) reported that the main sources of Hg and monomethylmercury (MMHg) in Hwasun and Bangdu Bays on the volcanic Jeju Island are SGD (34% to 67% of total Hg), due to the high permeability of the volcanic rocks, followed by atmospheric deposition and sediment diffusion. On Trindade Island, higher Hg levels were measured only in the brown macroalga *Canistrocarpus cervicornis* from Orelhas and Portuguese beaches (6.57  $\pm$  10.46  $\text{ng g}^{-1}$  and 6.06  $\pm$  13.55  $\text{ng g}^{-1}$ , respectively). Due to the high volatility of Hg<sup>0</sup>, moreover, atmospheric deposition may also contribute to Hg budget in

remote regions (Jackson, 1997; Wania, 2003). However, rates and fluxes of trace elements by atmospheric deposition, SGD and sediment diffusion on the Trindade Island have not been determined yet.

Nevertheless, many factors may affect the uptake of trace elements, including inter and intraspecific genetic differences, various environmental parameters, as the described by Klumpp (1980), for example, high As absorption at high UV rates is one of them. Trindade is a tropical island, with high UV levels during the whole year. Salinity, temperature and pH also can highly influence trace metal removal (Sulaymon et al., 2013; Cabral-Oliveira et al., 2016) but on an island with 10  $\text{km}^2$  it is unlikely to influence the results. Biotic pressures, such as exudate production capacity and distinct metal affinities (Bonanno and Orlando-Bonaca, 2018), can also affect removal rates and accumulation (Ryan et al., 2012; Fellous et al., 2017). On the Trindade Island, the highest As, Cd, and Hg concentrations occurred in brown seaweeds, by comparison with red seaweeds (Fig. 3). This pattern was also found in seaweed samples from coastal sites and was reported by other studies (Azizur Rahman et al., 2012). It could be explained by cell

**Table 4**  
Trace element concentrations (mean  $\pm$  sd, dry weight), in  $\mu\text{g g}^{-1}$ , except Hg ( $\text{ng g}^{-1}$ , dry weight), of 10 seaweed species under investigation. Concentrations below detection limits are indicated with < DL (below detection limit).

Species	Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Hg ( $\text{ng g}^{-1}$ )	As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
<i>Canistrocarpus cervicornis</i> <sup>a</sup> (Phaeophyceae)	0.15 $\pm$ 0.08 (< 0.04–0.29)	1.33 $\pm$ 0.76 (< 0.28–3.20)	28.07 $\pm$ 24.60 (3.57–79.15)	1.78 $\pm$ 1.09 (< 0.05–4.18)	22.76 $\pm$ 10.92 (< 11.89–39.75)	27.61 $\pm$ 7.89 (16.56–49.52)
<i>Dictyopteris delicatula</i> <sup>a</sup> (Phaeophyceae)	0.18 $\pm$ 0.06 (< 0.04–0.23)	1.47 $\pm$ 2.00 (0.28–6.60)	26.02 $\pm$ 20.32 (6.93–71.79)	5.15 $\pm$ 11.49 (< 0.05–33.55)	< 11.89	27.62 $\pm$ 3.73 (23.45–32.89)
<i>Ceratodictyon variabilis</i> <sup>a</sup> (Rhodophyta)	< 0.04	0.95 $\pm$ 0.08 (< 0.28–1)	29.49 $\pm$ 3.34 (25.17–33.21)	13.13 $\pm$ 15.94 (1.33–30.74)	< 11.89	10.64 $\pm$ 5.19 (5.73–17.35)
<i>Palisada</i> sp. <sup>a</sup> (Rhodophyta)	< 0.04	1.29 $\pm$ 1.1 (< 0.28–2.11)	10.47 $\pm$ 5.25 (4.47–16.87)	1.14 $\pm$ 1.24 (< 0.05–1.36)	< 11.89	17.42 $\pm$ 2.87 (13.67–21.66)
<i>Zonaria tournefortii</i> <sup>b</sup> (Phaeophyceae)	1.00 $\pm$ 0.04 (0.95–1.04)	1.03 $\pm$ 0.22 (0.8–1.25)	9.41 $\pm$ 0.37 (8.91–9.73)	1.44 $\pm$ 0.02 (1.41–1.47)	< 11.89	53.26 $\pm$ 14.28 (38.11–66.48)
<i>Gracilaria</i> sp. <sup>c</sup> (Rhodophyta)	0.17 $\pm$ 0.01 (0.15–0.18)	< 0.28	19.13 $\pm$ 0.54 (18.81–19.76)	1.13 $\pm$ 0.05 (1.07–1.18)	< 11.89	40.82 $\pm$ 12.98 (30.36–55.34)
<i>Padina gymnospora</i> <sup>b,c</sup> (Phaeophyceae)	0.27 $\pm$ 0.53 (< 0.04–1.08)	3.90 $\pm$ 1.75 (1.37–5.1)	19.67 $\pm$ 14.11 (11.71–40.76)	1.9 $\pm$ 0.95 (1.16–3.19)	< 11.89	112.3 $\pm$ 7.5 (101.2–117.9)
<i>Palisada perforata</i> <sup>a</sup> (Rhodophyta)	0.25 $\pm$ 0.01 (0.23–0.26)	7.86 $\pm$ 0.45 (7.54–8.38)	23.06 $\pm$ 1.57 (21.24–24)	2.53 $\pm$ 0.04 (2.48–2.56)	44.70 $\pm$ 1.51 (43.19–46.21)	118.8 $\pm$ 15.39 (107.9–136.4)

<sup>a</sup> Samples collected on Trindade Island.

<sup>b</sup> Samples from Espírito Santo.

<sup>c</sup> Samples from Paraná.

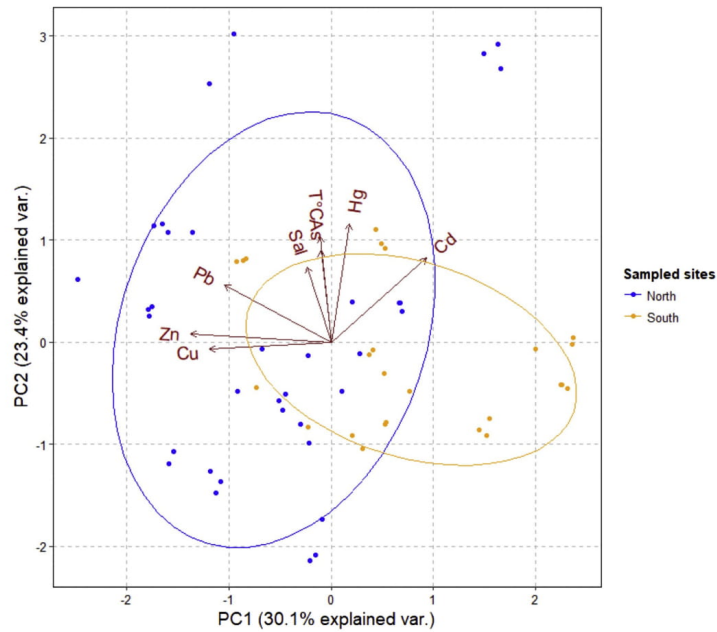


Fig. 2. Principal component analysis of trace metals (Zn, Cu, Cd, Pb and Hg) and metalloid (As) in seaweeds from sampling sites. Zn, Cu and Pb had major influence on grouping samples collected in the North face of the island. The South face had minor concentration, which was also grouped in the opposite side of the vectors.

wall compounds, such as alginate (from Phaeophyceae), that show high density of carboxylic groups on its polysaccharides that facilitate the accumulation (Ali et al., 2017). Another reason for this pattern,

regarding As, can be substitution during metabolic pathways, in which algae absorb As as an analogue of phosphorus (Klumpp, 1980; Farias et al., 2007; Cabral-Oliveira et al., 2016; Taylor and Jackson, 2016).

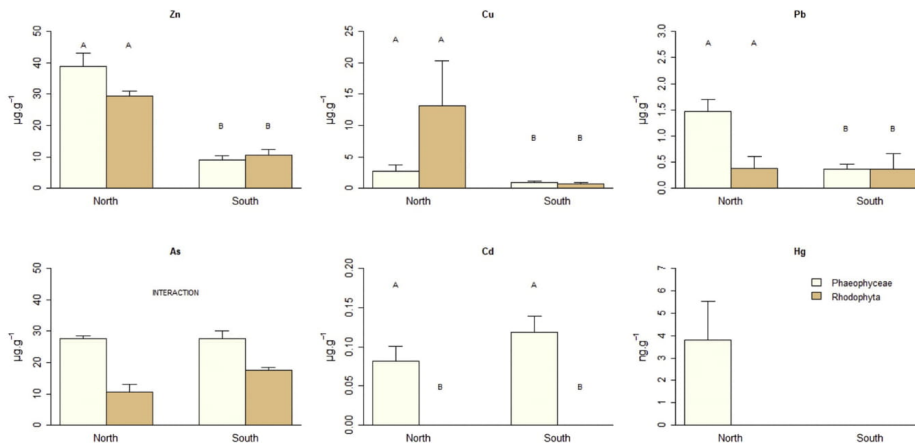


Fig. 3. Trace metal concentrations (mean  $\pm$  standard error, dry weight) from seaweeds in both sampling sites (North and South) and between seaweed groups (brown and red). Equal letters indicate that there were no significant differences found by ANOVA. Regarding Zn, Cu and Pb, there was no difference between Phaeophyceae and Rhodophyta groups, but only among sampling sites. As concentrations indicated significant interaction among sites and seaweed groups. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

**Table 5**  
Minimum and maximum concentrations ( $\mu\text{g g}^{-1}$ , dry weight) of metallic and metalloid elements in seaweeds from contaminated and pristine coasts\*.

Sampling site	Group	As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Author/authors
Trindade Island* – Brazil	Phaeophyceae	16.56–49.52	< 0.04–0.30	< 0.05–33.55	< 0.28–6.61	3.58–79.15	< 0.01–0.03	This study
Trindade Island* – Brazil	Rhodophyta	5.73–21.66	< 0.04	1.14–30.75	0.47–2.11	4.48–33.21	< 0.01	This study
Paraná	Phaeophyceae	38.11–101.24	0.96–1.08	1.42–2.07	0.81–1.38	9–40.76	< 0.01	This study
Paraná	Rhodophyta	30.36–55.34	0.16–0.19	1.07–2.07	< 0.28	18.81–19.76	< 0.01	This study
Espirito Santo	Phaeophyceae	54.7–181.14	0.24–1.04	0.6–3.2	0.31–8.39	8.81–24	0.02–0.08	This study
Espirito Santo	Rhodophyta	107.89–136.43	0.24–0.27	2.49–2.56	7.54–8.39	21.24–24	0.043–0.046	This study
Portugal	Phaeophyceae	–	–	–	–	–	0.012–0.287	Cairão et al. (2007)
Pakistan	Phaeophyceae	–	1.18	13.87	10.40	96.09	–	Afzal Rizvi and Shameel (2008)
Pakistan	Rhodophyta	–	2.27	9.86	12.29	28.5	–	Afzal Rizvi and Shameel (2008)
Bahia-Brazil	Not specified	–	–	–	–	–	0.0094–0.003	Bezerra et al. (2015)
Bahia de Todos os Santos – Brazil	Phaeophyceae	–	–	–	–	–	10.61–297.61	Fostier et al. (2016)
Bahia de Todos os Santos – Brazil	Rhodophyta	–	–	–	–	–	12.84–158.03	Fostier et al. (2016)
Edible Seaweeds – Japan, Korea, France and Spain	Phaeophyceae	–	–	10.9–18.7	–	19.9–40.4	–	Larrea-Marín et al. (2010)
Edible Seaweeds – Japan, Korea, France and Spain	Rhodophyta	–	–	9.31–42	–	49.7–99.5	–	Larrea-Marín et al. (2010)
Canary Islands	Phaeophyceae	–	–	–	–	–	0.13	Hardisson et al. (1998)
Canary Islands	Rhodophyta	–	–	–	–	–	0.11	Hardisson et al. (1998)
Fernando de Noronha – Brazil*	Phaeophyceae	15.2–117.92	–	1.1–1.61	17.56–27.22	6.15–274.44	–	Ferreira et al. (2012)
Fernando de Noronha – Brazil*	Rhodophyta	12.03	–	1.55	2–12.18	2.36–17.35	–	Ferreira et al. (2012)
Antarctica*	Phaeophyceae	27.5–28.5	0.532–0.58	5.2–5.4	0.411–0.461	24.4–25.6	–	Picoloto et al. (2017)
Antarctica*	Rhodophyta	5.8–26.5	0.38–3.54	1.48–3.42	0.09–0.344	19.2–34.4	–	Picoloto et al. (2017)
Global – max concentration	Phaeophyceae	258	39.67	880.27	878	3550	6.15	Sánchez-Quiles et al. (2017)
Global – max concentration	Rhodophyta	162	82	246	617	300	17	Sánchez-Quiles et al. (2017)

Seaweeds from Trindade Island exhibited low concentrations of Cd, Pb and As, except Cu and Zn, and generally low Hg levels. It is based on results obtained in coastal areas in Brazil. Higher concentrations of trace elements were observed in brown seaweeds from the coastal ES site, about five times higher for As and three times higher for Pb concentrations (Tables 3, 4 and 5). It may be attributed to the recent Samarco disaster, in the Rio Doce, which reached the Atlantic Ocean as a red plume (Marta-Almeida et al., 2016; Cagnin et al., 2017; Hatje et al., 2017). Hatje et al. (2017), however, stated that the gold mining activity has influenced concentrations of metallic elements in this environment for over 300 years. Cagnin et al. (2017) suggest that sediment in the Rio Doce Delta was enriched with As from mining activities, even before the Samarco disaster. After the disaster, Hatje et al. (2017) found enrichment factors for As which are higher than the guidelines for sediment, with unthinkable consequences to the biota. This could explain, at least in part, the highest concentrations of this metalloid in seaweeds in the ES site. On the other hand, the higher Cd concentrations in brown seaweeds from PR (Tables 3, 4 and 5) were probably due to fertilizer and chemical industries at Paranaguá harbor.

Trindade Island has lower concentrations of metallic elements than the ones found in other regions (Table 5), even when compared with another Brazilian oceanic island (Fernando de Noronha) and Antarctica, which are characterized by low anthropogenic impact. Furthermore, As, Cu, Cd, Pb background values estimated for seaweeds from Trindade Island were lower than those reported for *Fucus*, *Silvetia*, *Sargassum*, *Cystoseira* spp. from the northwestern Sea of Japan (Chernova and Kozhenkova, 2016). It indicates background levels established for brown and red seaweeds from Trindade Island may be considered references for monitoring these trace elements in impacted marine ecosystems.

## 1. Conclusions

- This is the first contribution concerning the establishment of background values of trace elements in primary producers carried out on Trindade Island. Besides, only a few studies were conducted on the topic in the world. Therefore, this study can serve as a basis for

further monitoring studies and for better understanding on trace elements in the marine biota, since background values were established for seaweeds from Trindade Island for 2 essential and 4 potentially toxic metals trace elements.

- No spatial differences in As, Hg and Cd concentrations in seaweeds from Trindade Island were detected. In contrast, significant differences in Cu, Pb and Zn levels in seaweeds from the North and South faces highlight the role of hydrodynamic conditions and/or geochemical formation of the Island on the accumulation of these elements in seaweed thalli from pristine places.
- Higher As and Cd concentrations in brown seaweeds compared to the Rhodophyta corroborate the widespread knowledge that this algal group exhibits high capacity to accumulate some toxic trace elements.
- Concentrations of toxic elements As, Cd, Hg and Pb in algae from Trindade Island were significantly lower than the levels reported by other studies and levels from seaweeds from Espírito Santo coastal area, as expected as a pristine area, and thus, allowing the use of the levels reported as background references by this study.
- Submarine groundwater discharge may also contribute on high trace element levels, especially Hg, in seaweeds from volcanic islands, such as Trindade Island. However, concentrations and fluxes of trace elements from SGD, as well as atmospheric deposition and fluxes from sediments have not been measured yet. This gap must be investigated aiming to establish better baseline of trace metals by this natural source.
- Cu, Zn and Pb accumulation in seaweeds from the only inhabited beach on Trindade Island may be a signal of the onset of the human footprint, strengthening the prerogative of a monitoring program of trace elements and other contaminants in this insular and still pristine ecosystem.

## Acknowledgements

The authors are grateful to the Brazilian Navy and its PROTRINDADE program for enabling the expeditions for sample collection, especially Commander Costa-Abrantes (Secretaria da Comissão

Interministerial para os Recursos do Mar, SECIRM/MB). They thank CAPES for granting a graduate student scholarship to MSS. This research was financially supported by the Funding Agency of Paraná State (Fundação Araucária - project number 947/2013 public announcement UENP-UNESPAR and 006/2016 ID 4113 public announcement UNESPAR - PG) and by CNPq (project number 478424/2013-2). The authors also thank Juliana Vilella, M.Sc., for all her assistance with sample preparation and chemical analyses.

## References

- Afzal Rizvi, M., Shameel, M., 2008. Pharmaceutical biology of seaweeds from the Karachi Coast of Pakistan. *Pharm. Biol.* 43, 97–107.
- Ali, A.Y.A., Idris, A.M., Ebrahim, A.M., Eltayeb, M.A.H., 2017. Brown algae (Phaeophyta) for monitoring heavy metals at the Sudanese Red Sea Coast. *Appl. Water Sci.* 7, 3817–3824.
- Almeida, F.F.M.d., 2006. Ilhas oceânicas brasileiras e suas relações com a tectônica atlântica. *Terra Didática* 2, 3–18.
- Almeida, L.S., Streit, N., Costa, D., Seus, E.R., Andrade, C.F.F., Pereira, C.M.P., Colepicolo, P., Dias, D., 2017. Systematic evaluation of sample preparation method for simultaneous voltammetric determination of Zn, Cd, Pb, and Cu in macroalgae. *J. Appl. Phycol.* 29, 595–605.
- Azizur Rahman, M., Hasegawa, H., Peter Lim, R., 2012. Bioaccumulation, bio-transformation and trophic transfer of arsenic in the aquatic food chain. *Environ. Res.* 116, 118–135.
- Barbosa, S.O., Figueiredo, M.A.d.O., Testa, V., 2008. Estrutura e dinâmica de comunidades bentônicas dominadas por macrófitas na zona intramareal da praia de Jacaraípe, Espírito Santo, Brasil. *Hoeheia* 35, 563–575.
- Beck, A.J., Cochran, J.K., Sañudo-Wilhelmy, S.A., 2010. The distribution and speciation of dissolved trace metals in a shallow subterranean estuary. *Mar. Chem.* 121, 145–156.
- Bezerra, M.F., Lacerda, L.D., Rezende, C.E., Franco, M.A.L., Almeida, M.G., Macêdo, G.R., Pires, T.T., Rostán, G., Lopez, G.G., 2015. Food preferences and Hg distribution in *Chelonia mydas* assessed by stable isotopes. *Environ. Pollut.* 206, 236–246.
- Bonanno, G., Orlando-Bonaca, M., 2018. Chemical elements in Mediterranean macroalgae. A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148, 44–71.
- Burgos, D.C., Pereira, S.M.B., Pedrosa, M.E.B., 2009. Levantamento florístico das rodofíceas do arquipélago de São Pedro e São Paulo (ASPSP) - Brasil. *Acta Bot. Bras.* 23, 1110–1118.
- Cabral-Oliveira, J., Coelho, H., Pratas, J., Mendes, S., Pardal, M.A., 2016. Arsenic accumulation in intertidal macroalgae exposed to sewage discharges. *J. Appl. Phycol.* 1–7.
- Cagnin, R.C., Quaresma, V.S., Chailou, G., Franco, T., Bastos, A.C., 2017. Arsenic enrichment in sediment on the eastern continental shelf of Brazil. *Sci. Total Environ.* 607–608, 304–316.
- Cairão, E., Pereira, R.M., Pastorinho, M.R., Morgado, F., Soares, A.M.V.M., Guilhermino, L., 2007. *Fucus* spp. as a mercury contamination bioindicator in coastal areas (northwestern Portugal). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 79, 388–395.
- Calliari, L.J., Pereira, P.d.S., Short, A.D., Sobral, F.C., Machado, A.A., Pinheiro, Y.G., Fitzpatrick, C., 2016. Sandy beaches of Brazilian Oceanic Islands. In: Short, A.D., Klein, A.H. (Eds.), *Brazilian Beach Systems*. Springer International Publishing, pp. 543–571.
- Chakraborty, S., Bhattacharya, T., Singh, G., Maity, J.P., 2014. Benthic macroalgae as biological indicators of heavy metal pollution in the marine environments: a bio-monitoring approach for pollution assessment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 100, 61–68.
- Chan, S.M., Wang, W.-X., Ni, I.-H., 2003. The uptake of Cd, Cr, and Zn by the macroalgae *Enteromorpha crinita* and subsequent transfer to the marine herbivorous rabbitfish, *Siganus canaliculatus*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 44, 0298–0306.
- Chernova, E.N., Kozenkova, S.I., 2016. Determination of threshold concentrations of metals in indicator algae of coastal waters in the northwest Sea of Japan. *Oceanology* 56, 363–371.
- Clemente, E.de P., Schaefer, C.E.G.R., Oliveira, F.S., Albuquerque Filho, M.R., Alves, R.V., Sá, M.M.F., Melo, V.de F., Corrêa, G.R., 2009. Topossequência de solos na ilha da Trindade, Atlântico Sul. *Rev. Bras. Cienc. do Solo* 33, 1357–1371. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832009000500028>.
- Clemente, E.d.P., Schaefer, C.E.R.G., Oliveira, F.S.d., Marciano, L.d.C., Clemente, A.D., 2012. Geociméica dos solos da Ilha da Trindade, Atlântico Sul, Brasil. *Geociências (São Paulo)* 31, 31–46.
- Costa, G.B., Simioni, C., Pereira, D.T., Ramlow, F., Maraschin, M., Chow, F., Horta, P.A., Bouzon, Z.L., Schmidt, É.C., 2017. The brown seaweed *Sargassum cymosum*: changes in metabolism and cellular organization after long-term exposure to cadmium. *Protoplasma* 254, 817–837.
- Crist, R.H., Oberholzer, K., Schwartz, D., Marzoff, J., Ryder, D., Crist, D.R., 1988. Interactions of metals and protons with algae. *Environ. Sci. Technol.* 22, 755–760.
- dos Santos, R.W., Schmidt, É.C., de L. Felix, M.R., Polo, L.K., Kreusch, M., Pereira, D.T., Costa, G.B., Simioni, C., Chow, F., Ramlow, F., Maraschin, M., Bouzon, Z.L., 2014. Bioabsorption of cadmium, copper and lead by the red macroalgae *Gelidium floridanum*: physiological responses and ultrastructure features. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 105, 80–89.
- Eide, I., Myklesstad, S., Melsom, S., 1980. Long-term uptake and release of heavy metals by *Ascophyllum nodosum* (L.) le jol. (Phaeophyceae) in situ. *Environ. Pollut. Ser. A Ecol. Biol.* 23, 19–28.
- Farias, S., Smichowski, P., Velez, D., Montoro, R., Curtosi, A., Vodopivec, C., 2007. Total and inorganic arsenic in Antarctic macroalgae. *Chemosphere* 69, 1017–1024.
- Fellous, A., Andrade, S., Vidal-Ramirez, F., Calderón, R., Beltran, J., Correa, J.A., 2017. Modulatory effect of the exudates released by the brown kelp *Lessonia spicata* on the toxicity of copper in early developmental stages of ecologically related organisms. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 3900–3911.
- Ferreira, J.G., 1991. Factors governing mercury accumulation in three species of marine macroalgae. *Aquat. Bot.* 39, 335–343.
- Ferreira, L.D.S., Lopes, R.P., Ulbrich, M.N.C., Guaratini, T., Colepicolo, P., Lopes, N.P., Garla, R.C., Oliveira Filho, E.C., Pohlit, A.M., Zucchi, O.L.A.D., 2012. Concentration of inorganic elements content in benthic seaweeds of Fernando de Noronha archipelago by synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence analysis (strxf). *Int. J. Anal. Chem.* 2012, 8.
- Fostier, A.H., do N Costa, F., Korn, M.d.G.A., 2016. Assessment of mercury contamination based on mercury distribution in sediment, macroalgae, and seagrass in the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 19686–19695.
- Hardisson, A., Frías, I., de Bonis, A., Lozano, G., Báez, A., 1998. Mercury in algae of the Canary Islands littoral. *Environ. Int.* 24, 945–950.
- Hatje, V., Pedreira, R.M.A., de Rezende, C.E., Schettini, C.A.F., de Souza, G.C., Marin, D.C., Hacksbacher, P.C., 2017. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Sci. Rep.* 7, 10706.
- Henriques, B., Rocha, L.S., Lopes, C.B., Figueira, P., Monteiro, R.J.R., Duarte, A.C., Pardal, M.A., Pereira, E., 2015. Study on bioaccumulation and biosorption of mercury by living marine macroalgae: prospecting for a new remediation biotechnology applied to saline waters. *Chem. Eng. J.* 281, 759–770.
- Henriques, B., Lopes, C.B., Figueira, P., Rocha, L.S., Duarte, A.C., Vale, C., Pardal, M.A., Pereira, E., 2017. Bioaccumulation of Hg, Cd and Pb by *Fucus vesiculosus* in single and multi-metal contamination scenarios and its effect on growth rate. *Chemosphere* 171, 208–222.
- Huerta-Diaz, M.A., de León-Chavira, F., Lares, M.L., Chee-Barragán, A., Siqueiros-Valencia, A., 2007. Iron, manganese and trace metal concentrations in seaweeds from the central west coast of the Gulf of California. *Appl. Geochemistry* 22, 1380–1392. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.03.052>.
- Ivar do Sul, J.A., Costa, M.F., Fillmann, G., 2014. Microplastics in the pelagic environment around oceanic islands of the western tropical Atlantic Ocean. *Water Air Soil Pollut.* 225, 2004.
- Jackson, T.A., 1997. Long-range atmospheric transport of mercury to ecosystems, and the importance of anthropogenic emissions—a critical review and evaluation of the published evidence. *Environ. Rev.* 5, 99–120.
- Jarvis, T.A., Bielyer-Fraser, G.K., 2015. Accumulation and effects of metal mixtures in two seaweed species. *Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol. Pharmacol.* 171, 28–33.
- Jeong, J., Kim, G., Han, S., 2012. Influence of trace element fluxes from submarine groundwater discharge (SGD) for their inventories in coastal waters off volcanic island, Jeju, Korea. *Appl. Geochem.* 27, 37–43.
- Khriforova, N.K., Bogdanova, N.N., 1980. Mineral composition of seaweeds from coral islands of the Pacific ocean as a function of environmental conditions. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 3, 25–29.
- Klump, D.W., 1980. Characteristics of arsenic accumulation by the seaweeds *Fucus spiralis* and *Ascophyllum nodosum*. *Mar. Biol.* 58, 257–264.
- Küpper, H., Šetlík, I., Spiller, M., Küpper, F.C., Prášil, O., 2002. Heavy metal-induced inhibition of photosynthesis: targets of in vivo heavy metal chlorophyll formation. *J. Phycol.* 38, 429–441.
- Kwon, H.K., Kang, H., Oh, Y.H., Park, S.R., Kim, G., 2017. Green tide development associated with submarine groundwater discharge in a coastal harbor, Jeju, Korea. *Sci. Rep.* 7, 6325.
- Larrea-Marín, M.T., Pomares-Alfonso, M.S., Gómez-Juaristi, M., Sánchez-Muniz, F.J., de la Rocha, S.R., 2010. Validation of an icp-oes method for macro and trace element determination in *Laminaria* and *Porphyra* seaweeds from four different countries. *J. Food Compos. Anal.* 23, 814–820.
- Lee, Y.-W., Kim, G., Lim, W.-A., Hwang, D.-W., 2011. A relationship between submarine groundwater-borne nutrients traced by ra isotopes and the intensity of dinoflagellate red-tides occurring in the southern sea of Korea. *Limnol. Oceanogr.* 55, 1–10.
- Li, Y.X., Zhou, S., Zhao, F.J., Liu, Y., Fan, P.P., Wang, G.C., 2010. Physiological responses of *Porphyra haitanensis* to different copper and zinc concentrations. *Braz. J. Oceanogr.* 58, 261–267.
- Malea, P., Chatziapostolou, A., Kevrekidis, T., 2015. Trace element seasonality in marine macroalgae of different functional-form groups. *Mar. Environ. Res.* 103, 18–26.
- Marta-Almeida, M., Mendes, R., Amorim, F.N., Cirano, M., Dias, J.M., 2016. Fundão dam collapse: oceanic dispersion of river Doce after the greatest Brazilian environmental accident. *Mar. Pollut. Bull.* 112, 359–364.
- Moenne, A., González, A., Sáez, C.A., 2016. Mechanisms of metal tolerance in marine macroalgae, with emphasis on copper tolerance in Chlorophyta and Rhodophyta. *Aquat. Toxicol.* 176, 30–37.
- Moore, W.S., 2010. The effect of submarine groundwater discharge on the ocean. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 2, 59–88.
- Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., Aas, W., 2009. Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium. *Atmos. Environ.* 43, 117–127.
- Pellizzari, F.M., Bernardi, J., Silva, E.M., Silva, M.C., Yokoya, N.S., 2014. Benthic marine algae from the insular areas of Paraná, Brazil: new database to support the conservation of marine ecosystems. *Biota Neotropica* 14.
- Pellizzari, F., Silva, M.C., Silva, E.M., Medeiros, A., Oliveira, M.C., Yokoya, N.S., Pupo, D., Ross, L.H., Colepicolo, P., 2017. Diversity and spatial distribution of seaweeds in the South Shetland Islands, Antarctica: an updated database for environmental monitoring under climate change scenarios. *Polar Biol.* 1–15.
- Picoloto, R.S., Pereira, R.M., Costa, V.C., Hartwig, C.A., Pereira, C.M.P., Colepicolo, P., Duarte, F.A., Mesko, M.F., 2017. Investigating essential and toxic elements in Antarctic macroalgae using a green analytical method. *J. Appl. Phycol.* 29, 741–749.

- Pinheiro, H.T., Bernardi, G., Simon, T., Joyeux, J.-C., Macieira, R.M., Gasparini, J.L., Rocha, C., Rocha, L.A., 2017. Island biogeography of marine organisms. *Nature* 549, 82.
- R Developer Core Team, 2017. R: A Language and Environment for Statistical Computing, 3.4.1 ed. R Foundation for Statistical Analysis, Vienna, Austria.
- Rainbow, P.S., 2006. Biomonitoring of trace metals in estuarine and marine environments. *Australas. J. Ecolotoxicol.* 12, 107–122.
- Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M.L., Muñoz, J.A., 2007. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresour. Technol.* 98, 3344–3353.
- Ryan, S., McLoughlin, P., O'Donovan, O., 2012. A comprehensive study of metal distribution in three main classes of seaweed. *Environ. Pollut.* 167, 171–177.
- Sánchez-Quiles, D., Marbà, N., Tovar-Sánchez, A., 2017. Trace metal accumulation in marine macrophytes: hotspots of coastal contamination worldwide. *Sci. Total Environ.* 576, 520–527.
- Steneck, R.S., Dethier, M.N., 1994. A functional group approach to the structure of alga-dominated communities. *Oikos* 69, 476–498.
- Squadrone, S., Nurra, N., Battuello, M., Mussat Sartor, R., Stella, C., Brizio, P., Mantia, M., Pessani, D., Abete, M.C., 2018. Trace elements, rare earth elements and inorganic arsenic in seaweeds from Giglio Island (Thyrenian Sea) after the Costa Concordia shipwreck and removal. *Mar. Pollut. Bull.* 133, 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.028>.
- Sulaymon, A.H., Mohammed, A.A., Al-Musawi, T.J., 2013. Competitive biosorption of lead, cadmium, copper, and arsenic ions using algae. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 20, 3011–3023.
- Taylor, V.F., Jackson, B.P., 2016. Concentrations and speciation of arsenic in New England seaweed species harvested for food and agriculture. *Chemosphere* 163, 6–13.
- Theophilo, C.Y.S., 2013. Análise de elementos potencialmente tóxicos em material biológico da Ilha da Trindade, Brasil. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, pp. 125.
- Tonon, A.P., Oliveira, M.C., Soriano, E.M., Colepicolo, P., 2011. Absorption of metals and characterization of chemical elements present in three species of *Gracilaria* (Gracilariaceae) *Greville*: a genus of economical importance. *Rev. Bras.* 21, 355–360.
- Underwood, A.J., 1997. *Experiments in Ecology: Their Logical Design and Interpretation Using Analysis of Variance*. Cambridge University Press.
- Villaca, R., Pedrini, A.G., Pereira, S.M.B., Figueiredo, M.A.d.O., 2006. Flora marinha bentônica das ilhas oceânicas brasileiras. In: *Flora Marinha de Ilhas Oceanicas*.
- Wania, F., 2003. Assessing the potential of persistent organic chemicals for long-range transport and accumulation in polar regions. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1344–1351.
- Yoneshigue-Valentin, Y., Peçanha Fernandes, D.R., Pereira, C.B., Ribeiro, S.M., 2005. Macroalgas da plataforma continental da Ilha da Trindade e do Arquipélago de Martin Vaz (Espírito Santo - Brasil) X Reunião Brasileira de Ficologia: um compromisso com a sustentabilidade dos recursos aquáticos. Museu Nacional, Rio de Janeiro.



## Discussão

Ilhas oceânicas e outros sistemas marinhos remotos são particularmente interessantes para estudos de distribuição global de metais traço. No entanto, apenas três estudos com esse foco foram realizados na Ilha da Trindade. Clemente (2009) e Clemente et al. (2012) investigaram a formação e distribuição de alguns elementos metálicos no solo de Trindade e encontraram altos níveis de Cu na fração orgânica dos solos e uma concentração de Zn uniformemente distribuída. No presente trabalho foram encontradas altas concentrações de Zn ( $37,54 \pm 21,84 \mu\text{g.g}^{-1}$  na face Norte e  $9,43 \pm 5,61 \mu\text{g.g}^{-1}$  na Face Sul) em todas as amostras da ilha, e altas concentrações de cobre nos talos amostrados apenas na face norte. Theophilo (2013) relata altas concentrações de Zn em caranguejos, aves e peixes; com níveis mais elevados em caranguejos da ilha da Trindade do que em outros lugares. Isso corrobora nossos resultados, uma vez que os teores de Zn e Cu foram maiores nas algas da Ilha da Trindade do que os encontrados em espécies das áreas costeiras continentais brasileiras. Zn e Cu são elementos essenciais nas concentrações de traços e sua absorção pelas algas é maior em comparação com elementos tóxicos, como Hg e Cd. Além disso, eles são facilmente absorvidos quando elementos tóxicos são encontrados em concentrações muito baixas (Küpper et al., 2002; Chan et al., 2003; Romera et al., 2007; Chakraborty et al., 2014; Jarvis e Bielmyer-Fraser, 2015), como ocorreu na Ilha da Trindade, área ainda pristina.

Diferenças significativas nas faces Norte e Sul entre Cu e Zn também poderiam ser explicadas por diferentes condições hidrodinâmicas, i. e., em praias abrigadas na face norte, a absorção de metais traços por algas marinhas poderia ter sido favorecida. A formação de enseadas em praias na face Norte pode aumentar o tempo de residência da água nessas praias quando comparadas a face sul, onde as praias são mais expostas a ação de correntes e eventos meteorológicos (Calliari et al., 2016). Portanto, essas diferenças sugerem que condições ambientais menos estressantes, sejam naturais (físicas) e / ou antropogênicas, podem favorecer a absorção de micronutrientes essenciais. Além disso, em trabalho de Clemente (2009) foi constatada maior concentração de Zn e Cu em praia da face norte, corroborando nossos resultados.

As concentrações de Zn e Pb foram maiores na praia de Cabritas ( $64,19 \pm 13,47 \mu\text{g.g}^{-1}$  para Zn e  $1,81 \pm 0,15 \mu\text{g.g}^{-1}$  para Pb), praia arenosa (face norte) permeada por beachrocks afetados por pequena descarga de água submarina (DAS) (observação pessoal de um afloramento de água de 0 PSU e na água entre-marés 37 PSU). A DAS é normalmente enriquecida com nutrientes e elementos metálicos em um fator entre 3 e 70 vezes quando comparada com a água circundante (Beck et al., 2010; Moore, 2010; Lee et al., 2011; Jeong et al., 2012; Calliari et al., 2016), e pode explicar as altas concentrações desses elementos em talos de macroalgas. No entanto, fluxos e concentração de elementos-traço na DAS ainda precisam ser investigados para avaliar a contribuição dessa fonte no balanço de elementos-traço na Ilha da Trindade.

Outra praia onde foram encontradas altas concentrações de elementos metálicos nos talos macroalgais (Zn:  $54,23 \pm 15,32 \mu\text{g.g}^{-1}$ , Cu:  $12,83 \pm 14,04 \mu\text{g.g}^{-1}$  e Pb:  $1,88 \pm 0,79 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) foi a Praia dos Portugueses. Uma praia relativamente impactada em comparação com outras praias da Ilha da Trindade, onde Clemente et al (2009) encontrou concentrações de Zn, Cu, e Pb (21,90 Zn, 22,25 Cu e 7,05 Pb) que podem ser relacionadas as concentrações encontradas nas macroalgas. Altos níveis de elementos-traço em algas marinhas podem estar associados a um naufrágio nas águas circundantes. Seus restos decompostos podem constituir uma fonte local potencial de Cu, Zn e Pb, que se originam de tintas anti-incrustantes de cascos. Além disso, esta praia recebeu as atividades da marinha que abastecem a ilha com comida e material de trabalho. As maiores concentrações de Cu, Zn e Pb foram encontradas nas algas provenientes deste local, evidenciando o início da pegada humana, embora restrita, nesta ilha oceânica ainda intocada.

Consistentemente, a análise de componentes principais detectou quatro grupos, nos locais de amostragem da ilha (Norte e Sul) e nos locais de amostragem costeira (Espírito Santo e Paraná). O Espírito Santo é um local com área urbana e industrial bem desenvolvida e alta pressão antrópica e foi agrupado de acordo com as altas concentrações de As e Hg. Atividades de mineração tem afetado este ambiente por mais de 300 anos, enriquecendo as águas e sedimento do Delta do Rio Doce. (Cagnin et al.,2017; Hatje et al., 2017) Após o desastre da mineradora SAMARCO, Hatje et al. (2017) encontraram

fatores de enriquecimento para As superiores ao descrito em legislação para sedimentos, com consequências impensáveis para a biota. Isto poderia explicar, pelo menos em parte, as maiores concentrações deste metaloide em algas no ES. Concentrações de elementos-traço medidos em algas marinhas do PR foram influenciadas principalmente pelas concentrações de Cd, provavelmente devido às indústrias de fertilizantes e produtos químicos no porto de Paranaguá. Vale ressaltar que o Cd pode ser absorvido pelas algas através do caminho de outros metais divalentes, como o cálcio, e causar algumas alterações deletérias nas vias metabólicas (substituição em enzimas). Na Ilha da Trindade, ambas as faces da ilha puderam ser visualizadas no PCA (Figura 2); a face Norte, com altas concentrações de Cu e Zn e a Face Sul, com as menores concentrações desses elementos do lado direito, evidenciando a possível influência das condições hidrodinâmicas na assimilação, pelo menos para esses micronutrientes essenciais.

No entanto, muitos fatores podem afetar a captação de elementos-traço, incluindo diferenças genéticas inter e intraespecíficas, parâmetros ambientais, como os descritos por Klumpp (1980) como a alta absorção de As em altas taxas de UV. Trindade é uma ilha tropical, com altos níveis de UV durante todo o ano. Salinidade, temperatura e pH também podem influenciar fortemente a remoção de metais residuais (Sulaymon et al., 2013; Cabral-Oliveira et al., 2016). Pressões bióticas, como capacidade de produção de exsudato e afinidades metálicas distintas, também podem afetar as taxas de remoção e acumulação (Ryan et al., 2012; Fellous et al., 2017). Na Ilha da Trindade, as maiores concentrações de As ocorreram em algas marrons, em comparação com algas vermelhas, esse padrão também foi encontrado por outros estudos (Azizur Rahman et al., 2012). Isso poderia ser explicado por compostos de parede celular, como alginato (de Phaeophyceae), que apresentam alta densidade de grupos carboxílicos em seus polissacarídeos que facilitam o acúmulo (Ali et al., 2017). Outra razão para esse padrão pode ser a substituição durante as vias metabólicas, na qual as algas o absorvem como um análogo do fósforo (Klumpp, 1980; Farias et al., 2007; Cabral-Oliveira et al., 2016; Taylor e Jackson, 2016).

No entanto, alguns estudos sugerem que as Rhodophyta (algas vermelhas) apresentam melhor capacidade de assimilar metais das águas e

sedimentos circundantes, devido ao ágar e a carragenanas presentes em suas paredes celulares (Ryan et al., 2012), enquanto outras contribuições relatam que Phaeophyceae (algas marrons) possuem alta seletividade para metais divalentes (Bonanno e Orlando-Bonaca, 2018). Os resultados encontrados neste estudo corroboram com o segundo, uma vez que as amostras marrons sob análise apresentaram maiores concentrações de As, Cd, Hg e Pb, principalmente na ilha (um local intocado). Por outro lado, o local de amostragem mais impactado (ES), apresentou as maiores concentrações nas algas vermelhas.

As concentrações basais dos elementos-traço calculadas neste estudo foram mais baixas na ilha que em outros estudos onde foram calculados para macroalgas sugerindo que Trindade seja utilizada como ponto controle (pristino) em estudos de distribuição de elementos-traço. No entanto, a contribuição de fontes autóctones de metais deve ser investigada e determinada mais precisamente. Além disso, a contribuição da deposição atmosférica e da difusão através do sedimento também devem ser determinadas para que seja possível entender porque em uma ilha de cerca de 10km<sup>2</sup> em meio ao giro subtropical no oceano atlântico conseguimos encontrar diferenças significativas entre a face norte e a face sul no que diz respeito as concentrações de elementos-traço em frondes macroalgais.

## **Conclusão Geral**

- Esta é a primeira contribuição no que diz respeito ao estabelecimento de limites de *background* para macroalgas de ilhas oceânicas brasileiras e pode servir como base para estudos de monitoramento ambiental nacional e internacional, uma vez que poucos estudos abordando o tópico foram realizados. Além disso, neste local pristino (na face norte da ilha) as macroalgas parecem ser capazes de absorver mais cobre e zinco que em locais mais impactados (PR e ES), mas os mecanismos de aporte autóctone dos elementos, mecanismos fisiológicos de assimilação, fatores abióticos estressantes e suas consequências ecológicas necessitam ser investigadas.
- Não foram detectadas diferenças espaciais, ou seja, entre as praias de distintas faces da ilha, nas concentrações de As, Hg e Cd. No entanto, concentrações

mais elevadas de Hg, As e Cd em Phaeophyceae em comparação com Rhodophyta corroboram o conhecimento amplamente difundido de que este grupo de algas exibe alta capacidade para acumular alguns elementos traço tóxicos. Porém, diferenças espaciais significantes foram encontradas para Cu, Pb e Zn, associadas provavelmente, às condições hidrodinâmicas locais, e distintas entre as faces da ilha sendo a Sul a mais turbulenta.

- A descarga submarina de águas subterrâneas também pode contribuir para os níveis de elementos traço em macroalgas, especialmente Hg, em algas de ilhas vulcânicas, como a Ilha Trindade. No entanto, as concentrações e fluxos de elementos traço da DAS, bem como a deposição atmosférica e os fluxos dos sedimentos, ainda não foram determinados. Esta lacuna deve ser preenchida para que se possa estabelecer uma melhor linha de base de metais traço carreados por esta fonte natural.
- A acumulação de Cu, Zn e Pb em algas da única praia com fluxo de pessoas, embora somente de 50 indivíduos, entre militares e pesquisadores, na Ilha da Trindade pode ser um sinal do início da influência antrópica, fortalecendo a prerrogativa de um programa de monitoramento de elementos traço e outros contaminantes neste ecossistema insular e, ainda, prístino.

## Considerações Finais

Locais prístinos como a Ilha da Trindade podem fornecer informações inéditas sobre as concentrações naturais (autóctones) de elementos traço em macroalgas. Os dados oriundos de lugares remotos são, apesar de serem laboratório a céu aberto, difíceis de se gerar devido principalmente a dificuldades logísticas de acesso as ilhas, e peculiaridades e dificuldades durante as amostragens. Além disso, estes dados são escassos em literatura *on-line*, ou de acesso restrito. A maioria dos dados disponíveis sobre a temática foram realizados em ecossistemas polares, da Antártica ou do Círculo Ártico. Desta forma, esta é a primeira contribuição de ilhas remotas de águas oceânicas tropicais, e em águas brasileiras, abrindo-se uma nova linha de pesquisa onde investigações visando elucidar, biótica ou abioticamente, as diferenças nos padrões espaço-temporais dos elementos traços estudados nas macroalgas da Ilha, serão essenciais.

Neste contexto, recomenda-se que estudos futuros investiguem:

1. A composição e fluxos da água subterrânea nas duas faces da ilha.
2. As taxas de deposição atmosférica de Hg em relação às variáveis meteoceanográficas.
3. Os fluxos de elementos traço na interface água-sedimento.
4. A ocorrência de plumas hidrotermais na região.
5. Mecanismos de assimilação destes elementos pelos distintos grupos algais.
6. A produção de metabólitos secundários com atividade antioxidante em resposta a produção de ERO's associados a absorção de elementos-traço em ilhas tropicais.

## REFERÊNCIAS

- Ahmady-Asbchin, S., Jafari, N., 2013. Cadmium biosorption from aqueous solutions by *fucus vesiculosus* L.: Sorption mechanisms. *International Journal of Algae* 15, 91-102.
- Albino, J., Paiva, D.S., Machado, G.M., 2001. Geomorfologia, tipologia, vulnerabilidade erosiva e ocupação urbana das praias do litoral do Espírito Santo, Brasil. *Geografares* 2, 63-69.
- Almeida, L.S., Streit, N., Costa, D., Seus, E.R., Andrade, C.F.F., Pereira, C.M.P., Colepicolo, P., Dias, D., 2017. Systematic evaluation of sample preparation method for simultaneous voltammetric determination of Zn, Cd, Pb, and Cu in macroalgae. *Journal of Applied Phycology* 29, 595-605.
- Alves, R.J.V., 1998. Ilha da trindade e arquipélago martin vaz: Um ensaio geobotânico. *Marinha do Brasil, Rio de Janeiro*.
- Amado Filho, G.M., Karez, C.S., Andrade, L.R., Yoneshigue-Valentin, Y., Pfeiffer, W.C., 1997. Effects on growth and accumulation of zinc in six seaweed species. *Ecotoxicology and environmental safety* 37, 223-228.
- Andrade, L.R., Farina, M., Amado Filho, G.M., 2004. Effects of copper on *Enteromorpha flexuosa* (chlorophyta) in vitro. *Ecotoxicology and environmental safety* 58, 117-125.
- Barata, D., 2004. Clorofíceas marinhas bentônicas do estado do Espírito Santo Instituto de Botanica. Universidade de Sao paulo, Universidade de São Paulo, p. 210.
- Barra, C.M., Santelli, R.E., Abrão, J.J., Guardia, M.d.l., 2000. Especificação de arsênio - uma revisão. *Química Nova* 23, 58-70.
- Bigarella, J.J., Becker, R.D., de Matos, D.J., Wener, A., 1982. A serra do mar e a porção oriental do estado do Paraná: Um problema de segurança ambiental e nacional. *Governo do Parana/SEPL/ADEA, Curitiba*.
- Blaby-Haas, C.E., Merchant, S.S., 2017. Regulating cellular trace metal economy in algae. *Current Opinion in Plant Biology* 39, 88-96.
- Boening, D.W., 2000. Ecological effects, transport, and fate of mercury: A general review. *Chemosphere* 40, 1335-1351.
- Brito, G.B., de Souza, T.L., Bressy, F.C., Moura, C.W., Korn, M.G., 2012. Levels and spatial distribution of trace elements in macroalgae species from the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. *Mar Pollut Bull* 64, 2238-2244.
- Cagnin, R.C., Quaresma, V.S., Chaillou, G., Franco, T., Bastos, A.C., 2017. Arsenic enrichment in sediment on the eastern continental shelf of Brazil. *Science of The Total Environment* 607-608, 304-316.
- Cairrão, E., Pereira, M.J., Pastorinho, M.R., Morgado, F., Soares, A.M.V.M., Guilhermino, L., 2007. *Fucus* spp. As a mercury contamination bioindicator in coastal areas (northwestern portugal). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 79, 388-395.
- Calliari, L.J., Pereira, P.d.S., Short, A.D., Sobral, F.C., Machado, A.A., Pinheiro, Y.G., Fitzpatrick, C., 2016. Sandy beaches of Brazilian Oceanic Islands, in: Short, A.D., Klein, A.H. (Eds.), *Brazilian beach systems* Springer International Publishing, pp. 543-571.
- Caumette, G., Koch, I., Reimer, K.J., 2012. Arsenobetaine formation in plankton: A review of studies at the base of the aquatic food chain. *Journal of Environmental Monitoring* 14, 2841-2853.

- Chan, S.M., Wang, W.-X., Ni, I.-H., 2003. The uptake of Cd, Cr, and Zn by the macroalga *Enteromorpha crinita* and subsequent transfer to the marine herbivorous rabbitfish, *Siganus canaliculatus*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 44, 0298-0306.
- Chernova, E.N., 2016. The biogeochemical background and trace metal accumulation by brown algae of the genus *Fucus* in coastal waters of the Sea of Japan, the Sea of Okhotsk, and the White Sea. *Russian Journal of Marine Biology* 42, 87-96
- Chernova, E.N., Kozhenkova, S.I., 2016. Determination of threshold concentrations of metals in indicator algae of coastal waters in the northwest Sea of Japan. *Oceanology* 56, 363-371.
- Clemente, E.d.P., Schaefer, C.E.R.G., Oliveira, F.S.d., Marciano, L.d.C., Clemente, A.D., 2012. Geoquímica dos solos da Ilha da Trindade, Atlântico Sul, Brasil. *Geociências (São Paulo)* 31, 31-46.
- Clemente, E.d.P., Schaefer, C.E.G.R., Oliveira, F.S., Filho, M.R.A., Alves, R.V., Sá, M.M.F., Melo, V.d.F., Corrêa, G.R., 2009. Topossequência de solos na Ilha da Trindade, Atlântico Sul. *Revista Brasileira Ciência do Solo* 33, 1357-1371.
- Coelho, J.P., Pereira, M.E., Duarte, A., Pardal, M.A., 2005. Macroalgae response to a mercury contamination gradient in a temperate coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 65, 492-500.
- Correa, J.A., González, P., Sánchez, P., Muñoz, J., Orellana, M.C., 1996. Copper-algae interactions: Inheritance or adaptation? *Environmental Monitoring and Assessment* 40, 41-54.
- Costa, G.B., Simioni, C., Pereira, D.T., Ramlov, F., Maraschin, M., Chow, F., Horta, P.A., Bouzon, Z.L., Schmidt, É.C., 2017. The brown seaweed *Sargassum cymosum*: Changes in metabolism and cellular organization after long-term exposure to cadmium. *Protoplasma* 254, 817-837.
- Costa, S., Crespo, D., Henriques, B.M.G., Pereira, E., Duarte, A.C., Pardal, M.A., 2011. Kinetics of mercury accumulation and its effects on *Ulva lactuca* growth rate at two salinities and exposure conditions. *Water, Air, & Soil Pollution* 217, 689-699.
- Crist, R.H., Oberholser, K., Schwartz, D., Marzoff, J., Ryder, D., Crist, D.R., 1988. Interactions of metals and protons with algae. *Environmental Science & Technology* 22, 755-760.
- Dao, L.H.T., Beardall, J., 2016. Effects of lead on growth, photosynthetic characteristics and production of reactive oxygen species of two freshwater green algae. *Chemosphere* 147, 420-429.
- dos Santos, R.W., Schmidt, É.C., de L Felix, M.R., Polo, L.K., Kreuzsch, M., Pereira, D.T., Costa, G.B., Simioni, C., Chow, F., Ramlov, F., Maraschin, M., Bouzon, Z.L., 2014. Bioabsorption of cadmium, copper and lead by the red macroalga *Gelidium floridanum*: Physiological responses and ultrastructure features. *Ecotoxicology and environmental safety* 105, 80-89.
- Ekau, W., Knoppers, B., 1999. An introduction to the pelagic system of the north-east and east Brazilian Shelf. *Archive of Fishery and Marine Research* 47, 5-24.
- Faria, A.L.A., Carvalho-Silva, M., Costa, D.P.d., Câmara, P.E.A.S., 2012. The bryophytes of Trindade Island, South Atlantic, Brazil. *Acta Botanica Brasilica* 26, 785-795.



- Farias, S., Smichowski, P., Velez, D., Montoro, R., Curtosi, A., Vodopivec, C., 2007. Total and inorganic arsenic in Antarctic macroalgae. *Chemosphere* 69, 1017-1024.
- Ferreira, L.D.S., Lopes, R.P., Ulbrich, M.N.C., Guaratini, T., Colepicolo, P., Lopes, N.P., Garla, R.C., Oliveira Filho, E.C., Pohlit, A.M., Zucchi, O.L.A.D., 2012. Concentration of inorganic elements content in benthic seaweeds of Fernando de Noronha Archipelago by synchrotron radiation total reflection x-ray fluorescence analysis (srtxrf). *International Journal of Analytical Chemistry* 2012, 8.
- Foster, P.L., 1977. Copper exclusion as a mechanism of heavy metal tolerance in a green alga. *Nature* 269, 322-323.
- Fuge, R., James, K.H., 1973. Trace metal concentrations in brown seaweeds, Cardigan Bay, Wales. *Marine Chemistry* 1, 281-293.
- Gilmartin, M., Revelante, N., 1974. The 'island mass' effect on the phytoplankton and primary production of the hawaiian islands. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 16, 181-204.
- Gonzalez-Raymat, H., Liu, G., Liriano, C., Li, Y., Yin, Y., Shi, J., Jiang, G., Cai, Y., 2017. Elemental mercury: Its unique properties affect its behavior and fate in the environment. *Environmental Pollution* 229, 69-86.
- Hardisson, A., Frías, I., de Bonis, A., Lozano, G., Báez, A., 1998. Mercury in algae of the Canary Islands littoral. *Environment International* 24, 945-950.
- Hatje, V., Pedreira, R.M.A., de Rezende, C.E., Schettini, C.A.F., de Souza, G.C., Marin, D.C., Hackspacher, P.C., 2017. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Scientific reports* 7, 10706.
- Henriques, B., Lopes, C.B., Figueira, P., Rocha, L.S., Duarte, A.C., Vale, C., Pardal, M.A., Pereira, E., 2017. Bioaccumulation of Hg, Cd and Pb by *Fucus vesiculosus* in single and multi-metal contamination scenarios and its effect on growth rate. *Chemosphere* 171, 208-222.
- Henriques, B., Rocha, L.S., Lopes, C.B., Figueira, P., Monteiro, R.J.R., Duarte, A.C., Pardal, M.A., Pereira, E., 2015. Study on bioaccumulation and biosorption of mercury by living marine macroalgae: Prospecting for a new remediation biotechnology applied to saline waters. *Chemical Engineering Journal* 281, 759-770.
- Horta, P.A., Amancio, E., Coimbra, C.S., Oliveira, E.C., 2001. Considerações sobre a distribuição e origem da flora de macroalgas marinhas brasileiras. *Hoehnea* 28, 243-265.
- Khristoforova, N.K., Bogdanova, N.N., 1980. Mineral composition of seaweeds from Coral Islands of the Pacific Ocean as a function of environmental conditions. *Marine Ecology Progress Series* 3, 25-29.
- Küpper, H., Šetlík, I., Spiller, M., Küpper, F.C., Prášil, O., 2002. Heavy metal-induced inhibition of photosynthesis: Targets of in vivo heavy metal chlorophyll formation. *Journal of Phycology* 38, 429-441.
- Lana, P.C., Marone, E., Lopes, R.M., Machado, E.C., 2001. The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay, Brazil, in: Seeliger, U., Kjerfve, B. (Eds.), *Coastal marine ecosystems of latin america*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 131-145.
- Larrea-Marín, M.T., Pomares-Alfonso, M.S., Gómez-Juaristi, M., Sánchez-Muniz, F.J., de la Rocha, S.R., 2010. Validation of an ICP-OES method for macro and trace element determination in *Laminaria* and *Porphyra* seaweeds

- from four different countries. *Journal of Food Composition and Analysis* 23, 814-820.
- Lesser, M.P., 2006. Oxidative stress in marine environments: Biochemistry and physiological ecology. *Annual Review of Physiology* 68, 253-278.
- Li, Y.X., Zhou, S., Zhao, F.J., Liu, Y., Fan, P.P., Wang, G.C., 2010. Physiological responses of *Porphyra haitanesis* to different copper and zinc concentrations. *Brazilian Journal of Oceanography* 58, 261-267.
- Lodeiro, P., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E., 2006. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: Kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution* 142, 264-273.
- Lodeiro, P., Cordero, B., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E., 2005. Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology* 96, 1796-1803.
- Malea, P., Kevrekidis, T., 2014. Trace element patterns in marine macroalgae. *Science of The Total Environment* 494-495, 144-157.
- Marta-Almeida, M., Mendes, R., Amorim, F.N., Cirano, M., Dias, J.M., 2016. Fundão dam collapse: Oceanic dispersion of River Doce after the greatest Brazilian environmental accident. *Marine Pollution Bulletin* 112, 359-364.
- Millero, F.J., 2013. *Chemical oceanography*, Fourth ed. Taylor & Francis Group, Florida - USA.
- Mirlean, N., Garcia, F., Baisch, P., Quintana, G.C., Agnes, F., 2013. Sandy beaches contamination by arsenic, a result of nearshore sediment diagenesis and transport (Brazilian Coastline). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 135, 241-247.
- Moenne, A., González, A., Sáez, C.A., 2016. Mechanisms of metal tolerance in marine macroalgae, with emphasis on copper tolerance in chlorophyta and rhodophyta. *Aquatic Toxicology* 176, 30-37.
- Oliveira, F.S., Clemente, E.d.P., Schaefer, C.E.G.R., Moreira, G.F., Calixto, A., Faria, A.L.A., 2004. Biogeografia insular da Ilha da Trindade e sua contribuição para o levantamento pedológico, in: UFG (Ed.), VI Congresso Brasileiro de Geógrafos, Goiania.
- Pedrini, A.G., Gonçalves, J.E.A., Fonseca, M.C.S., Zaú, A.S., Lacorte, C.C., 1989. A survey of the marine algae of Trindade Island, Brazil. *Bot Mar* 32, 97-99.
- Pellizzari, F., Reis, R.P., 2011. Seaweed cultivation on the Southern and Southeastern Brazilian Coast. *Revista Brasileira de Farmacognosia* 21, 305-312.
- Pellizzari, F.M., Bernardi, J., Silva, E.M., Silva, M.C., Yokoya, N.S., 2014. Benthic marine algae from the insular areas of Paraná, Brazil: New database to support the conservation of marine ecosystems. *Biota Neotropica* 14.
- Pellizzari, F.M., Ito, C., Porrua, A., Santos-Pinto, C., Karvat, L., Santos-Silva, M. *submitted*. Seaweeds from Trindade Island, Brazil: update on diversity, new records and abiotic monitoring facing meteorological and oceanographic changes. *J Sea Res*.
- Picoloto, R.S., Pereira, R.M., Costa, V.C., Hartwig, C.A., Pereira, C.M.P., Colepicolo, P., Duarte, F.A., Mesko, M.F., 2017. Investigating essential and toxic elements in Antarctic macroalgae using a green analytical method. *Journal of Applied Phycology* 29, 741-749.

- Pinto, E., Sigaud-kutner, T.C.S., Leitão, M.A.S., Okamoto, O.K., Morse, D., Colepicolo, P., 2003. Heavy metal-induced oxidative stress in algae. *Journal of Phycology* 39, 1008-1018.
- Portugal, A.B., Carvalho, F.L., de Oliveira Soares, M., Horta, P.A., de Castro Nunes, J.M., 2017. Structure of macroalgal communities on tropical rocky shores inside and outside a marine protected area. *Marine Environmental Research*.
- R Developer Core Team, 2017. R: A language and environment for statistical computing.3.4.1 ed. R Foundation for Statistical Analysis, Vienna, Austria.
- Rainbow, P.S., 2006. Biomonitoring of trace metals in estuarine and marine environments. *Australasian Journal of Ecotoxicology* 12, 107-122.
- Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M.L., Muñoz, J.A., 2007. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology* 98, 3344-3353.
- Rose, M., Lewis, J., Langford, N., Baxter, M., Origgi, S., Barber, M., MacBain, H., Thomas, K., 2007. Arsenic in seaweed--forms, concentration and dietary exposure. *Food and chemical toxicology : an international journal published for the British Industrial Biological Research Association* 45, 1263-1267.
- RStudio Team, 2016. Rstudio: Integrated development for r, 1.1.383 ed. RStudio, Inc., Boston, MA
- Sánchez-Quiles, D., Marbà, N., Tovar-Sánchez, A., 2017. Trace metal accumulation in marine macrophytes: Hotspots of coastal contamination worldwide. *Science of The Total Environment* 576, 520-527.
- Santos, F.S.d., Amaral Sobrinho, N.M.B.d., Mazur, N., Garbisu, C., Barrutia, O., Becerril, J.M., 2011. Resposta antioxidante, formação de fitoquelatinas e composição de pigmentos fotoprotetores em *Brachiaria decumbens* stapf submetida à contaminação com Cd e Zn. *Química Nova* 34, 16-20.
- Santos, R.W.d., Schmidt, É.C., Martins, R.d.P., Latini, A., Maraschin, M., Horta, P.A., Bouzon, Z.L., 2012. Effects of cadmium on growth, photosynthetic pigments, photosynthetic performance, biochemical parameters and structure of chloroplasts in the agarophyte *Gracilaria domingensis*, (rhodophyta, Gracilariales). *American Journal of Plant Sciences* 03, 1077-1084.
- Sharma, P., Dubey, R.S., 2005. Lead toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology* 17, 35-52.
- Sissini, M. Oliveira, M.C., Horta, P.A. & F.M. Pellizzari, 2017. Macroalgas da Ilha da Trindade In: *Dez anos de pesquisas científicas na Ilha da Trindade*. Edição da Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar, 146pp. ISBN 9788562033032.
- Steneck, R.S., Dethier, M.N., 1994. A functional group approach to the structure of alga-dominated communities. *Oikos* 69, 476-498.
- Taylor, V.F., Jackson, B.P., 2016. Concentrations and speciation of arsenic in new england seaweed species harvested for food and agriculture. *Chemosphere* 163, 6-13.
- Theophilo, C.Y.S., 2013. Análise de elementos potencialmente tóxicos em material biológico da Ilha da Trindade, Brasil., Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 125.
- Tonon, A.P., Oliveira, M.C., Soriano, E.M., Colepicolo, P., 2011. Absorption of metals and characterization of chemical elements present in three species

- of *Gracilaria* (Gracilariaceae) greville: A genus of economical importance. *Revista Brasileira de Farmacognosia* 21, 355-360.
- Underwood, A.J., 1997. *Experiments in ecology: Their logical design and interpretation using analysis of variance*. Cambridge University Press.
- Villaça, R., Pedrini, A.G., Pereira, S.M.B., Figueiredo, M.A.d.O., 2006. Flora marinha bentônica das Ilhas Oceanicas Brasileiras, Flora Marinha de Ilhas Oceanicas.
- Wang, H., Tong, J., Bi, Y., Wang, C., Guo, L., Lu, Y., 2013. Evaluation of mercury mediated in vitro cytotoxicity among cell lines established from Green Sea Turtles. *Toxicology in Vitro* 27, 1025-1030.
- Yoneshigue-Valentin, Y., Peçanha Fernandes, D.R., Pereira, C.B., Ribeiro, S.M., 2005. Macroalgas da plataforma continental da Ilha da Trindade e do Arquipélago de Martin Vaz (espírito santo - brasil) X Reunião Brasileira de Ficologia: um compromisso com a sustentabilidade dos recursos aquáticos. Museu Nacional, Rio de Janeiro.

## APÊNDICES

### DADOS BRUTOS

Tabela 3: Parâmetros abióticos e bióticos das coletas realizadas na Ilha da Trindade - Brasil

Espécie	Grupo	Local da Coleta	Latitude	Longitude	Face	Estação	T°C	Sal	Cd	Pb	Zn	Cu	Hg	As
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Andradas	-20.51369	-29.30599	South	Summer	26	37	0.21	0.00	3.73	0.24	0.00	16.56
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Andradas	-20.51369	-29.30599	South	Summer	26	37	0.21	0.00	3.65	0.00	0.00	18.10
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Andradas	-20.51369	-29.30599	South	Summer	26	37	0.20	0.00	3.58	0.00	0.00	17.28
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Andradas	-20.51369	-29.30599	South	Winter	25	37	0.00	0.00	8.58	0.97	0.00	25.34
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Andradas	-20.51369	-29.30599	South	Winter	25	37	0.04	0.00	10.04	0.75	0.00	27.81
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Andradas	-20.51369	-29.30599	South	Winter	25	37	0.00	0.00	10.10	0.65	0.00	24.58
Palisada sp.	Rhodophyta	Andradas	-20.51369	-29.30599	South	Winter	25	37	0.00	0.00	14.15	1.37	0.00	21.66
Palisada sp.	Rhodophyta	Andradas	-20.51369	-29.30599	South	Summer	26	37	0.00	0.00	4.90	0.00	0.00	13.67
Palisada sp.	Rhodophyta	Andradas	-20.51369	-29.30599	South	Summer	26	37	0.00	0.00	5.63	0.00	0.00	14.50
Palisada sp.	Rhodophyta	Andradas	-20.51369	-29.30599	South	Summer	26	37	0.00	0.00	4.48	0.00	0.00	16.58
Palisada sp.	Rhodophyta	Andradas	-20.51369	-29.30599	South	Winter	25	37	0.00	0.47	14.17	1.18	0.00	16.91
Palisada sp.	Rhodophyta	Andradas	-20.51369	-29.30599	South	Winter	25	37	0.00	2.11	16.87	1.27	0.00	19.92
Palisada sp.	Rhodophyta	Andradas	-20.51369	-29.30599	South	Winter	25	37	0.00	0.00	13.14	1.14	0.00	18.72
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Cabritas	-20.49399	-29.33062	North	Summer	27	39	0.00	1.70	79.15	0.97	0.00	25.19
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Cabritas	-20.49399	-29.33062	North	Summer	27	39	0.00	1.67	78.89	1.37	0.00	25.10
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Cabritas	-20.49399	-29.33062	North	Summer	27	39	0.00	1.68	64.93	1.22	0.00	23.21
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Cabritas	-20.49399	-29.33062	North	Winter	23	36	0.00	2.06	46.66	1.19	0.00	24.62
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Cabritas	-20.49399	-29.33062	North	Winter	23	36	0.00	1.92	63.96	1.37	0.00	27.50
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Cabritas	-20.49399	-29.33062	North	Winter	23	36	0.00	1.83	51.54	1.00	0.00	22.24

Espécie	Grupo	Local da Coleta	Latitude	Longitude	Face	Estação	T°C	Sal	Cd	Pb	Zn	Cu	Hg	As
Dictyopteris delicatula	Phaeophyceae	EME	-20.5143	-29.33946	North	Summer	25	36	0.10	0.28	22.56	1.64	0.00	23.62
Dictyopteris delicatula	Phaeophyceae	EME	-20.5143	-29.33946	North	Summer	25	36	0.16	0.31	21.39	1.64	0.00	28.92
Dictyopteris delicatula	<i>Phaeophyceae</i>	Eme	-20.5143	-29.33946	North	Winter	25	38	0.20	0.45	7.33	1.31	0.00	25.07
Dictyopteris delicatula	<i>Phaeophyceae</i>	Eme	-20.5143	-29.33946	North	Winter	25	38	0.23	0.52	6.93	1.35	0.00	25.64
Dictyopteris delicatula	<i>Phaeophyceae</i>	Eme	-20.5143	-29.33946	North	Winter	25	38	0.23	0.47	7.50	1.34	0.00	25.56
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Noroeste	-20.49686	-29.34295	North	Summer	26	38	0.00	0.35	21.09	2.59	0.00	23.60
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Noroeste	-20.49686	-29.34295	North	Summer	26	38	0.00	0.00	18.27	2.86	0.00	29.74
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Noroeste	-20.49686	-29.34295	North	Summer	26	38	0.14	0.00	21.77	2.34	0.00	28.83
<i>Ceratodyction sp.</i>	<i>Rhodophyta</i>	Noroeste	-20.49686	-29.34295	North	Winter	24	38	0.00	0.00	32.40	1.33	0.00	6.13
<i>Ceratodyction sp.</i>	<i>Rhodophyta</i>	Noroeste	-20.49686	-29.34295	North	Winter	24	38	0.00	0.00	33.21	1.63	0.00	5.73
<i>Ceratodyction sp.</i>	<i>Rhodophyta</i>	Noroeste	-20.49686	-29.34295	North	Winter	24	38	0.00	0.00	25.17	1.51	0.00	9.28
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Orelhas	-20.49492	-29.34287	North	Winter	24	36	0.06	1.28	31.64	0.00	0.00	27.21
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Orelhas	-20.49492	-29.34287	North	Winter	24	36	0.08	1.56	30.92	0.00	0.00	28.48
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Orelhas	-20.49492	-29.34287	North	Winter	24	36	0.06	1.57	31.48	0.00	0.00	28.44
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Orelhas	-20.49492	-29.34287	North	Summer	26	37	0.29	0.55	10.52	1.06	26.73	38.47
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Orelhas	-20.49492	-29.34287	North	Summer	26	37	0.30	0.51	9.69	1.01	12.74	38.25
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Orelhas	-20.49492	-29.34287	North	Summer	26	37	0.27	0.55	12.17	1.00	19.74	40.01
Dictyopteris delicatula	Phaeophyceae	Orelhas	-20.49492	-29.34287	North	Winter	24	36	0.00	1.25	31.81	0.12	0.00	31.21
Dictyopteris delicatula	Phaeophyceae	Orelhas	-20.49492	-29.34287	North	Winter	24	36	0.00	1.78	31.35	0.00	0.00	23.45
Dictyopteris delicatula	Phaeophyceae	Orelhas	-20.49492	-29.34287	North	Winter	24	36	0.00	6.61	33.57	0.24	0.00	32.89
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Parcel	-20.5181	-29.3002	South	Summer	26	39	0.20	1.01	7.08	1.35	0.00	16.87
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Parcel	-20.5181	-29.3002	South	Summer	26	39	0.16	0.66	6.58	0.95	0.00	19.17
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Parcel	-20.5181	-29.3002	South	Summer	26	39	0.18	0.68	6.76	0.92	0.00	22.70
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Parcel	-20.5181	-29.3002	South	Winter	24	37	0.14	0.84	10.50	0.98	0.00	29.40
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Parcel	-20.5181	-29.3002	South	Winter	24	37	0.15	0.86	9.48	1.13	0.00	29.83

Espécie	Grupo	Local da Coleta	Latitude	Longitude	Face	Estação	T°C	Sal	Cd	Pb	Zn	Cu	Hg	As
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Parcel	-20.5181	-29.3002	South	Winter	24	37	0.15	0.78	9.13	0.98	0.00	23.05
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Portugueses	-20.50605	-29.31639	North	Winter	26	38	0.00	1.64	63.61	2.80	0.00	20.41
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Portugueses	-20.50605	-29.31639	North	Winter	26	38	0.00	1.72	61.12	2.96	0.00	21.77
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Portugueses	-20.50605	-29.31639	North	Winter	26	38	0.00	1.56	61.26	2.89	0.00	22.84
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Portugueses	-20.50605	-29.31639	North	Summer	26	38	0.08	2.62	57.45	3.92	14.83	28.16
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Portugueses	-20.50605	-29.31639	North	Summer	26	38	0.10	2.75	59.22	4.03	0.00	27.91
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Portugueses	-20.50605	-29.31639	North	Summer	26	38	0.17	3.21	56.92	4.19	39.75	25.68
<i>Ceratodyction sp.</i>	<i>Rhodophyta</i>	Portugueses	-20.50605	-29.31639	North	Winter	25	36	0.00	0.89	27.57	30.75	0.00	17.36
<i>Ceratodyction sp.</i>	<i>Rhodophyta</i>	Portugueses	-20.50605	-29.31639	North	Winter	25	36	0.00	1.01	29.11	30.46	0.00	14.72
Dictyopteris delicatula	Phaeophyceae	Portugueses	-20.50605	-29.31639	North	Summer	26	38	0.00	1.59	71.80	33.55	0.00	32.22
Canistrocarpus cervicornis	<i>Phaeophyceae</i>	Praia do Lixo	-20.52361	-29.32541	South	Summer	24	37	0.17	0.00	3.73	0.00	0.00	27.62
Canistrocarpus cervicornis	<i>Phaeophyceae</i>	Praia do Lixo	-20.52361	-29.32541	South	Summer	24	37	0.16	0.00	3.97	0.00	0.00	29.52
Canistrocarpus cervicornis	<i>Phaeophyceae</i>	Praia do Lixo	-20.52361	-29.32541	South	Summer	24	37	0.18	0.00	4.17	0.00	0.00	28.47
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Príncipe	-20.52088	-29.31325	South	Summer	26	38	0.00	0.61	22.00	2.51	0.00	46.26
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Príncipe	-20.52088	-29.31325	South	Summer	26	38	0.00	0.58	19.42	2.57	0.00	46.95
Canistrocarpus cervicornis	Phaeophyceae	Príncipe	-20.52088	-29.31325	South	Summer	26	38	0.00	0.50	20.02	2.51	0.00	49.52

Tabela 4: Parâmetros abióticos e bióticos das coletas realizadas no município de Aracruz-ES

Espécie	Grupo	Local da Coleta	Latitude	Longitude	Face	Estação	T°C	Sal	Cd	Pb	Zn	Cu	Hg	As
Padina gymnospora	Phaeophyceae	Aracruz - ES	-19.97216	-40.13707	ES	Summer	-	-	0.00	5.17	11.71	1.19	0.00	116.14
Padina gymnospora	Phaeophyceae	Aracruz - ES	-19.97216	-40.13707	ES	Summer	-	-	0.00	4.06	11.94	1.16	0.00	117.90
Padina gymnospora	Phaeophyceae	Aracruz - ES	-19.97216	-40.13707	ES	Summer	-	-	0.00	5.00	14.25	3.20	0.00	113.76
Palisada perforata	Rhodophyta	Aracruz - ES	-19.97216	-40.13707	ES	Summer	-	-	0.24	8.39	24.00	2.49	44.70	112.18
Palisada perforata	Rhodophyta	Aracruz - ES	-19.97216	-40.13707	ES	Summer	-	-	0.27	7.65	23.93	2.56	43.19	107.89
Palisada perforata	Rhodophyta	Aracruz - ES	-19.97216	-40.13707	ES	Summer	-	-	0.25	7.54	21.24	2.56	46.21	136.43
Sargassum filipendula	Phaeophyceae	Aracruz - ES	-19.97216	-40.13707	ES	Summer	-	-	0.78	1.09	9.04	0.86	0.00	164.11

<b>Espécie</b>	<b>Grupo</b>	<b>Local da Coleta</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>	<b>Face</b>	<b>Estação</b>	<b>T°C</b>	<b>Sal</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>As</b>
Sargassum filipendula	Phaeophyceae	Aracruz - ES	-19.97216	-40.13707	ES	Summer	-	-	0.71	0.97	8.81	0.93	0.00	152.39
Sargassum filipendula	Phaeophyceae	Aracruz - ES	-19.97216	-40.13707	ES	Summer	-	-	0.72	0.78	9.47	0.92	0.00	155.26
Zonaria tournetifortii	Phaeophyceae	Aracruz - ES	-19.97216	-40.13707	ES	Summer	-	-	0.54	2.64	11.92	0.89	69.18	54.70
Zonaria tournetifortii	Phaeophyceae	Aracruz - ES	-19.97216	-40.13707	ES	Summer	-	-	0.51	3.32	10.97	0.92	74.22	73.30
Zonaria tournetifortii	Phaeophyceae	Aracruz - ES	-19.97216	-40.13707	ES	Summer	-	-	0.53	2.55	11.17	0.94	83.73	66.26
Sargassum vulgare var. nanum	Phaeophyceae	Aracruz - ES	-19.97216	-40.13707	ES	Summer	-	-	0.95	0.00	10.84	0.66	26.24	181.14
Sargassum vulgare var. nanum	Phaeophyceae	Aracruz - ES	-19.97216	-40.13707	ES	Summer	-	-	0.91	0.31	10.61	0.60	23.23	177.70
Sargassum vulgare var. nanum	Phaeophyceae	Aracruz - ES	-19.97216	-40.13707	ES	Summer	-	-	1.04	0.33	8.92	0.71	29.25	179.42

*Tabela 5: Parâmetros abióticos e bióticos das coletas realizadas no município de Matinhos-PR*

<b>Espécie</b>	<b>Grupo</b>	<b>Local da Coleta</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>	<b>Face</b>	<b>Estação</b>	<b>T°C</b>	<b>Sal</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>As</b>
Gracilaria	Rhodophyta	Ilha do Farol - PR	-25.84986	-48.53659	PR	Summer	-	-	0.16	0.00	18.81	1.14	0.00	36.74
Gracilaria	Rhodophyta	Ilha do Farol - PR	-25.84986	-48.53659	PR	Summer	-	-	0.17	0.00	19.76	1.07	0.00	30.36
Gracilaria	Rhodophyta	Ilha do Farol - PR	-25.84986	-48.53659	PR	Summer	-	-	0.19	0.00	18.81	1.18	0.00	55.34
Padina gymnospora	Phaeophyceae	Ilha do Farol - PR	-25.84986	-48.53659	PR	Summer	-	-	1.08	1.38	40.76	2.07	0.00	101.24
Sargassum sp.	Phaeophyceae	Ilha do Farol - PR	-25.84986	-48.53659	PR	Summer	-	-	0.99	1.05	9.73	1.47	0.00	66.48
Sargassum sp.	Phaeophyceae	Ilha do Farol - PR	-25.84986	-48.53659	PR	Summer	-	-	0.96	1.26	9.51	1.42	0.00	55.18
Sargassum sp.	Phaeophyceae	Ilha do Farol - PR	-25.84986	-48.53659	PR	Summer	-	-	1.05	0.81	9.00	1.45	0.00	38.11