

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA LÚCIA LINDROTH DAUNER

**CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR DAS FONTES NATURAIS E
ANTRÓPICAS DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR NA REGIÃO DE
POTTER COVE, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA.**

PONTAL DO PARANÁ

2012

ANA LÚCIA LINDROTH DAUNER

**CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR DAS FONTES NATURAIS E
ANTRÓPICAS DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR NA REGIÃO DE
POTTER COVE, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA.**

Monografia apresentada à disciplina de Estágio Supervisionado I como requisito parcial à conclusão do Curso de Oceanografia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Dr. César de Castro Martins

PONTAL DO PARANÁ

2012

CATALOGAÇÃO NA FONTE:
UFPR / SIBI - Biblioteca do Centro de Estudos do Mar

D242c Dauner, Ana Lúcia Lindroth
Caracterização molecular das fontes naturais e antrópicas da matéria orgânica sedimentar na região de Potter Cove, Ilha Rei George, Antártica. / Ana Lúcia Lindroth Dauner. – Pontal do Paraná, 2012.
98 f.; 29 cm.

Orientador: Dr. César de Castro Martins.

Monografia (graduação) - Curso de Oceanografia, Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

1. Oceanografia química. 2. Sedimentos. 3. Marcadores orgânicos. 4. Poluição. 5. Antártica. I.Título. II. César de Castro Martins. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 551.46018

TERMO DE APROVAÇÃO


Ana Lúcia Lindroth Dauner

“Caracterização molecular das fontes naturais e antrópicas da matéria orgânica sedimentar na Região de Potter Cove, Ilha Rei George, Antártica”

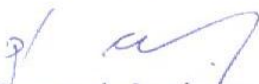
Monografia aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:



Prof.^a. Dr.^a. Eunice da Costa Machado -CEM/UFPR



Prof.^a. Dr.^a. Eliete Zanardi Lamardo -UFPE



Prof. Dr. Walter Mac Cormack-Instituto Antártico, Universidade de Buenos Aires, Argentina



Prof. Dr. César de Castro Martins-CEM/UFPR
Presidente

Pontal do Paraná, 09 de outubro de 2012.

“O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza de seus sonhos.”

“Tudo o que nós vividamente imaginamos, ardentemente desejamos,
sinceramente acreditamos e entusiasticamente colocamos em ação,
inevitavelmente tornar-se-á realidade.”

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (121444/2010-4) pela bolsa de Iniciação Científica, e ao INCT-APA, à FAPERJ (E-16/170023/2008), ao Ministério do Meio Ambiente (MMA) e ao Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) pelos recursos financeiros utilizados nas análises.

Ao meu orientador, o Prof. Dr. César de Castro Martins, pela orientação nestes 3 anos, por ter me ajudado em todos os momentos de pânico nos laboratórios e por ter aturado as minhas infinitas perguntas “César, tá muito ocupado?”.

Ao Walter MacCormack e ao Edgardo Hernández, por toda ajuda e dúvidas respondidas em relação a Potter Cove.

Ao pessoal do LaGPoM – Mari, Bet, Manu, Fabi, Lizi, Edna, Tati, Aline e Scheyla, por todo o frio que a gente compartilhou.

Ao Laboratório de Oceanografia Geológica, que me permitiu fazer as minhas amostras no equipamento novinho em folha.

À turma do GRR2008, por todas as aulas, provas, discussões e churrascos nestes 5 anos.

A todos os funcionários do CEM, pela simpatia e por tudo que me ensinaram.

À Fer e ao Eli, pela ajuda com a estatística, pela companhia e por toda a comilança que aproveitamos.

À minha família, toda ela, mas especialmente meu pai, minha mãe, o Fernando e a Cindy, simplesmente por estarem ali quando eu precisasse.

E, por fim, ao Mihael, por ter aturado todos os meus choros e ataques de risos descontrolados, por me acalmar, por brigar comigo, por tudo. Por estar ao meu lado.

RESUMO

Potter Cove (62°14'S, 58°39'O) é um pequeno fiorde na costa sudoeste da Ilha Rei George, Arquipélago Shetlands do Sul, e onde está situada a estação de pesquisa argentina Carlini. A fim de avaliar um possível quadro de contaminação por óleo e esgoto na região, foram coletadas 16 amostras de sedimentos superficiais, onde foram determinadas diferentes classes de marcadores orgânicos geoquímicos: hidrocarbonetos alifáticos (HAs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), alquilbenzenos lineares (LABs) e esteroides. As concentrações de HAs em Potter Cove variaram entre 1,097 e 3,229 $\mu\text{g.g}^{-1}$, as de HPAs foram de 12,05 a 210,02 ng.g^{-1} , as de LABs variaram entre 0,26 e 1,67 ng.g^{-1} , enquanto as concentrações de esteroides variaram entre 3,60 e 10,64 $\mu\text{g.g}^{-1}$. As maiores concentrações foram encontradas no centro da enseada, local de maiores profundidades e menor hidrodinâmica, o que favorece o acúmulo de sedimentos finos e de compostos orgânicos. Índices envolvendo hidrocarbonetos indicaram a predominância de compostos leves, oriundos de resíduos de óleo ou de produção fitoplanctônica em quase toda a baía. Já a porção central apresentou hidrocarbonetos provenientes da combustão de biomassa vegetal e de combustíveis fósseis. Os marcadores de esgoto mantiveram-se abaixo dos limites estabelecidos para áreas contaminadas. Sendo assim, a principal fonte de esteróis está associada à presença de florestas de macroalgas na desembocadura do fiorde e a um pequeno enriquecimento orgânico próximo à estação Carlini. As amostras coletadas na Ilha Nelson apresentaram baixas concentrações, principalmente pela distância de fontes potenciais. Já as amostras da Ilha Ardley apresentaram valores na mesma faixa observada em Potter Cove, devido à influência da estação chinesa Great Wall. Assim, os resultados deste estudo mostraram que, apesar da detecção de compostos relacionados a atividades humanas, a região de Potter Cove pode ser considerada como não contaminada por hidrocarbonetos de petróleo e por esgoto, devido às baixas concentrações encontradas, associadas à hidrodinâmica local, que favorece a dispersão dos poluentes.

ABSTRACT

Potter Cove (62°14'S, 58°39'W) is a small fjord on the southwest coast of King George Island, South Shetland Islands, and where the Argentine Carlini station is located. In order to evaluate a possible contamination by oil and/or sewage, 16 sediment samples were collected to analyze different organic compounds: aliphatic hydrocarbons (AHs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), linear alkylbenzenes (LABs) and steroids. The AHs concentrations varied between 1.097 and 3.229 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, the PAHs between 12.05 and 210.02 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, the LABs from 0.26 to 1.67 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, and the steroids between 3.60 and 10.64 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. The highest values were found in the fjord's central portion, the deeper and less dynamic region, where the fine sediments deposition and the subsequent accumulation of organic compounds occur. To assess the organic matter origin, indexes using n-alkanes were calculated and indicated the predominance of low molecular weight compounds, derived from oil residuals or phytoplanktonic production in almost all the bay. Only the central portion of the study site showed evidences of hydrocarbons from vegetal biomass or fossil fuel combustion. The sewage markers remained below the established limit for polluted areas. Therefore, the main source of steroids is associated with the seaweed forest on the fjord inlet and a little organic enrichment near the station beach. The samples taken at Nelson Island presented low concentrations of all compounds, probably due to the distance from potential sources. On the other hand, the Ardley Island values were in the same range observed in Potter Cove, most likely due to the influence of the Chinese Great Wall station. These results showed that, despite of the detection of organic compounds related to human activities, the Potter Cove region can be considered as an unpolluted area by oil hydrocarbons and sewage.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Estrutura básica dos *n*-alcanos (MARTINS, 2005).
- Figura 2 – Estrutura básica dos alcanos isoprenóides pristano e fitano (MARTINS, 2005).
- Figura 3 – Registro cromatográfico de um sedimento contendo mistura complexa não resolvida (MCNR) bimodal.
- Figura 4 – Estrutura dos principais HPAs (2 – 3 anéis) não substituídos (MARTINS, 2005).
- Figura 5 – Estruturas dos principais HPAs alquilados (MARTINS, 2005).
- Figura 6 – Estruturas dos principais HPAs (4 – 6 anéis) (MARTINS, 2005).
- Figura. 7 – Estruturas dos HPAs perileno e reteno (MARTINS, 2005).
- Figura 8 – Estrutura básica dos LABs (MARTINS, 2001).
- Figura 9 – Estrutura básica dos esteroides (LOURENÇO, 2003).
- Figura 10 – Estrutura dos esteroides fecais analisados.
- Figura. 11 – Vias de transformação do colesterol (adaptado de GRIMALT *et al.*, 1990).
- Figura 12 – Estrutura dos esteróis biogênicos analisados neste estudo.
- Figura 13 – Mapa de localização de Potter Cove, com as indicações das estações, dos cursos d'água e da geleira Fourcade. (I) Península Antártica; (II) Ilhas Rei George e Nelson; (III) Baía Maxwell; (IV) Potter Cove.
- Figura 14 – Mapa batimétrico de Potter Cove (adaptado de Veit-Köhler, 2008).
- Figura 15 – Imagem da estação Carlini, do laboratório Dallman e da tubulação

do esgoto durante a maré baixa (MAC CORMACK, comunicação pessoal).

Figura 16 – Mapa com a localização dos pontos amostrados em Potter Cove (A), na Ilha Ardley (B) e na Ilha Nelson (C).

Figura 17 – Distribuição granulométrica em Potter Cove.

Figura 18 – Mapa de Potter Cove com as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos, em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Figura 19 – Mapa das ilhas Nelson e Ardley com as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos, em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Figura 20 – Distribuição de *n*-alcanos nos pontos 1 a 19.

Figura 21 – Análise de Componentes Principais (ACP) dos pontos com base no tamanho da cadeia carbônica dos *n*-alcanos.

Figura 22 – Mapa de Potter Cove com as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, em ng.g^{-1} .

Figura 23 – Mapa das ilhas Nelson e Ardley com as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, em ng.g^{-1} .

Figura 24 – Análise de Componentes Principais (APC) dos pontos com base no número de anéis aromáticos dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Figura 25 – Mapa de Potter Cove com as concentrações de alquilbenzenos lineares, em ng.g^{-1} .

Figura 26 – Mapa das ilhas Nelson e Ardley com as concentrações de alquilbenzenos lineares, em ng.g^{-1} .

Figura 27 – Mapa de Potter Cove com as concentrações de esteróis fecais (coprostanol e epicoprostanol), em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Figura 28 – Mapa das ilhas Nelson e Ardley com as concentrações de esteróis fecais (coprostanol e epicoprostanol), em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Figura 29 – Mapa de Potter Cove com as concentrações de esteróis totais, em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Figura 30 – Mapa das ilhas Nelson e Ardley com as concentrações de esteróis totais, em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Fig. 31 – Análise de Componentes Principais (ACP) dos pontos com base nas diferentes fontes dos esteróis.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Locais e pontos amostras, latitudes, longitudes, profundidades (m) da coluna d'água e distância aproximada (m) até as estações Carlini e Great Wall*.

Tabela 2 – Recuperações médias, mínimas e máximas, e desvios-padrões obtidos para HAs, HPAs, LABs e esteroides.

Tabela 3 – Parâmetros estatísticos (diâmetro médio), classificação do tamanho do grão e da seleção, e dados granulométricos (porcentagens de areias e siltes + argilas).

Tabela 4 – Concentrações dos *n*-alcanos e alcanos isoprenoides (em $\mu\text{g.g}^{-1}$), onde <LDM = abaixo do limite de detecção do método.

Tabela 5 – Parâmetros e razões envolvendo hidrocarbonetos alifáticos, onde nd = não detectado, nc = não calculado, MCNR = Mistura Complexa Não Resolvida, $nc^a = \Sigma \text{ pares} < \text{LDM}$, $nc^b = \text{pristano} < \text{LDM}$, $nc^c = n\text{-C}_{17} < \text{LDM}$, $nc^d = n\text{-C}_{18} < \text{LDM}$, e $nc^e = \text{MCNR} < \text{LDM}$.

Tabela 6 – Concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (em ng.g^{-1}), onde <LDM = abaixo do limite de detecção do método.

Tabela 7 – Parâmetros e razões envolvendo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, onde * = sem os naturais (perileno e reteno), Ant = antraceno, 178 = fenantreno + antraceno, Fl = fluoranteno, Py = pireno, BzA = benzo(a)antraceno, 228 = benzo(a)antraceno + criseno, Ind = indeno[1,2,3-c,d]pireno, Bghi = benzo(g,h,i)perileno, C₀-fen = fenantreno, C₁-fen = metilfenantreno, nc = não calculado, $nc^a = \text{perileno} < \text{LDM}$, $nc^b = \Sigma (\text{HPAs 5 anéis}) < \text{LDM}$, $nc^1 = \text{antraceno} < \text{LDM}$, $nc^2 = \text{fluoranteno} < \text{LDM}$, $nc^3 = \text{pireno} < \text{LDM}$, $nc^4 = \text{benzo(a)antraceno} < \text{LDM}$, $nc^5 = \text{criseno} < \text{LDM}$, $nc^6 = \text{indeno[1,2,3-c,d]pireno} < \text{LDM}$, $nc^7 = \text{benzo(g,h,i)perileno} < \text{LDM}$, $nc^8 =$

metilfenantrenos <LDM.

Tabela 8 – Concentrações dos alquilbenzenos lineares (em ng.g^{-1}), onde <LDM = abaixo do limite de detecção do método.

Tabela 9 – Parâmetros e razões envolvendo alquilbenzenos lineares, onde nd = não detectado, nc = não calculado, $\text{nc}^a = \Sigma \text{LABs} < \text{LDM}$, $\text{nc}^b = \Sigma \text{C}_{10}\text{-LABs} < \text{LDM}$, $\text{nc}^c = \Sigma \text{C}_{11}\text{-LABs} < \text{LDM}$, $\text{nc}^d = \Sigma \text{C}_{12}\text{-LABs} < \text{LDM}$, $\text{nc}^e = \Sigma \text{C}_{13}\text{-LABs} < \text{LDM}$, $\text{nc}^f = \Sigma \text{C}_{14}\text{-LABs} < \text{LDM}$, $\text{nc}^1 = \text{internos C}_{11}\text{-LAB} < \text{LDM}$, $\text{nc}^2 = \text{externos C}_{11}\text{-LAB} < \text{LDM}$, $\text{nc}^3 = \text{internos C}_{12}\text{-LAB} < \text{LDM}$, $\text{nc}^4 = \text{externos C}_{12}\text{-LAB} < \text{LDM}$, e I/E = internos/externos.

Tabela 10 – Concentrações dos esteroides (em $\mu\text{g.g}^{-1}$).

Tabela 11 – Parâmetros e razões envolvendo esteroides, onde cop = coprostanol, col-a = colestanol, cop-ona = coprostanona, e col-ona = colestanona.

Tabela 12 – Comparação entre concentrações de HAs totais e *n*-alcanos (*n*-alc) nas cercanias de diversas estações de pesquisa antártica.

Tabela 13 – Razões utilizadas envolvendo HAs, com as suas faixas indicativas e seus significados.

Tabela 14 – Comparação entre concentrações de HPAs totais nas cercanias de diversas estações de pesquisa antártica.

Tabela 15 – Razões utilizadas envolvendo HPAs, com as suas faixas indicativas e suas fontes correspondentes.

Tabela 16 – Comparação entre concentrações de LABs totais nas cercanias de diversas estações de pesquisa antártica; * = próximo ao efluente.

Tabela 17 – Comparação entre concentrações de esteróis fecais (cop + epic) e

coprostanol (cop) nas cercanias de diversas estações de pesquisa antártica, onde * = próximo ao efluente, e tr = concentrações traço.

Tabela 18 – Razões utilizadas envolvendo esteroides, com as suas faixas indicativas e suas fontes correspondentes.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS	xii
SUMÁRIO.....	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
3.1 HIDROCARBONETOS.....	4
3.1.1 Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs)	5
3.1.1.1 <i>n</i> -alcanos.....	5
3.1.1.2 Alcanos isoprenóides.....	6
3.1.1.3 Mistura Complexa Não Resolvida.....	7
3.1.1.4 Razões envolvendo HAs.....	8
3.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	9
3.1.2.1 HPAs de menor massa molecular.....	11
3.1.2.2 HPAs de maior massa molecular.....	13
3.1.2.3 HPAs naturais.....	14
3.1.2.4 Razões envolvendo HPAs.....	14
3.1.3 Alquilbenzenos Lineares (LABs)	15
3.2 ESTEROIDES	16
3.2.1 Esteroides Fecais.....	17
3.2.2 Esteroides Naturais.....	19
3.2.3 Razões envolvendo esteroides	21
4 ÁREA DE ESTUDO	21
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28

5.1 AMOSTRAGEM.....	28
5.2 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS.....	29
5.3 MÉTODO ANALÍTICO.....	30
5.3.1 Procedimento Laboratorial.....	30
5.3.2 Avaliação do Método Analítico.....	32
5.4 ANÁLISES DOS DADOS.....	33
6 RESULTADOS	34
6.1 GRANULOMETRIA	34
6.2 MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS	36
6.2.1 Hidrocarbonetos Alifáticos (HAS).....	36
6.2.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	43
6.2.3 Alquilbenzenos Lineares (LABs)	49
6.2.4 Esteroides	53
7 DISCUSSÃO.....	58
8 CONCLUSÃO	70
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

A Antártica localiza-se quase inteiramente abaixo dos 60° S, o que confere a esse continente algumas características únicas, como as baixas temperaturas e o fato de ser circundada inteiramente por uma corrente marinha, a Corrente Circumpolar Antártica. Tais peculiaridades dificultaram o acesso do ser humano ao continente. Assim, essa baixa interferência antrópica e a distância de grandes centros industriais permitiram que essa região se mantivesse inalterada até poucas décadas atrás.

Apesar dessas dificuldades, a zona costeira antártica já vem sendo navegada, especialmente para a pesca, desde o século XVI (VODOPIVEZ *et al.*, 2008). Além dessa primeira ocupação, a preocupação com estudos em um ecossistema tão peculiar acarretaram, a partir da década de 50, na instalação de estações de pesquisa no continente e nas ilhas próximas. Por ser de mais fácil acesso, a Península Antártica oferece condições mais favoráveis à instalação de estações de pesquisa. Isto se deve, principalmente, devido à proximidade com a América do Sul, ao clima menos severo e à acessibilidade durante o verão.

Além das atividades associadas à pesquisa científica, o transporte atmosférico de material antrópico, o turismo crescente e, em menor escala, a pesca também representam importantes intervenções antrópicas no ambiente (BARBAGLI, 2008). Assim, a ocupação humana nesta região pode gerar diversos passivos ambientais, como, por exemplo, a introdução crônica ou acidental de petróleo e derivados, da queima de combustíveis fósseis e do descarte de esgoto no meio marinho. Tais impactos são mais significativos em uma região onde os habitats são únicos e relativamente intocados, as comunidades são mais sensíveis e os níveis de recuperação do ecossistema são muito lentos (TIN *et al.*, 2008). Por isso, o Tratado Antártico, assinado em 1959, e o Protocolo ao Tratado Antártico sobre Proteção ao Meio Ambiente (1998) estabelecem que todas as atividades realizadas na região deverão prever estudos de monitoramento de seus impactos, de modo a evitar eventuais danos irreversíveis e identificar possíveis efeitos imprevistos.

Nesse contexto, o uso de marcadores orgânicos geoquímicos vem se tornando importante, uma vez que estes podem ser de origem natural ou antrópica, além de apresentarem natureza específica, estabilidade química e resistência à degradação. Tais características permitem a identificação das fontes da matéria orgânica, associadas ou não a atividades humanas, em determinada escala de tempo (COLOMBO *et al.*, 1989). Por se tratarem de moléculas com caráter apolar e, portanto, hidrofóbicas, estes compostos tendem a se associar ao material particulado, alcançando as maiores concentrações nos sedimentos (HERNANDES, 2009). O acúmulo desses marcadores ocorre especialmente em sedimentos finos, os quais apresentam uma maior superfície para adsorção e são mais facilmente transportados pelas correntes marinhas (BROWN & WADE, 1984), o que possibilita uma maior dispersão desses compostos.

Dentre os diversos marcadores orgânicos geoquímicos utilizados em estudos ambientais, encontram-se os hidrocarbonetos alifáticos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, os alquilbenzenos lineares e os esteroides. Os hidrocarbonetos são associados principalmente ao petróleo e aos seus derivados, enquanto os esteroides fecais e os alquilbenzenos lineares são provenientes do descarte de esgotos (TOLOSA *et al.*, 2009; MARTINS *et al.*, 2010a; TAROZO *et al.*, 2010).

Os estudos publicados sobre a contribuição de esgotos e de derivados do petróleo pelas estações de pesquisa utilizando marcadores geoquímicos são escassos (CRIPPS, 1989; GREEN & NICHOLS, 1995; MARTINS *et al.*, 2002; HUGHES & THOMPSON, 2004; MARTINS *et al.*, 2004; CURTOSI *et al.*, 2007; BÍCEGO *et al.*, 2009; MONTONE *et al.*, 2010). Quanto à introdução de esgotos, nenhum destes estudos focou a região de Potter Cove, onde se localiza a estação argentina de pesquisas Carlini, e da Península Potter, a qual foi designada com uma “*Antarctic Specially Protected Area 132*” (ASPA 132) em 2002 (CURTOSI *et al.*, 2009), o que requer um monitoramento ambiental ainda mais rigoroso. Ainda, pouco se sabe a respeito de aspectos geoquímicos relacionados às fontes de matéria orgânica sedimentar, o que pode auxiliar no entendimento de processos naturais e antrópicos atuantes na região.

Assim, devido à dificuldade de acesso e à logística complexa, poucas são as pesquisas realizadas na Antártica. Tendo em vista essa deficiência de informações e a sua importância no contexto global, este trabalho se propôs a trazer novos dados e resultados relacionados à geoquímica orgânica de ambientes polares bem como contribuir para o diagnóstico da introdução de esgotos em regiões antárticas, o que auxiliará no conhecimento científico sobre esta região.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Identificar as fontes naturais e antrópicas da matéria orgânica sedimentar através da determinação de marcadores orgânicos geoquímicos em sedimentos superficiais da região de Potter Cove, Ilha Rei George, Arquipélago Shetlands do Sul, Península Antártica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar se existe contaminação por hidrocarbonetos de petróleo em Potter Cove, local onde ocorrem as atividades logísticas e científicas associadas à estação argentina de pesquisa antártica Carlini.
- Avaliar um possível quadro de contaminação por esgoto em Potter Cove através da determinação de esteróis fecais.
- Determinar a área de influência do descarte de esgoto e da introdução de hidrocarbonetos do petróleo realizado pelas atividades da estação Carlini, através da determinação de esteróis fecais e hidrocarbonetos ao longo de um gradiente espacial a partir das principais fontes de introdução.
- Identificar as fontes naturais da matéria orgânica sedimentar, utilizando hidrocarbonetos e esteróis biogênicos como traçadores geoquímicos e o conhecimento prévio sobre a ocorrência dos diferentes organismos existentes na região.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 HIDROCARBONETOS

Os hidrocarbonetos são compostos químicos presentes na constituição da matéria orgânica vegetal e animal e na composição do petróleo (UNEP, 1992). Têm sido utilizados como indicadores de eventos e processos naturais e antrópicos no ambiente. Por apresentarem natureza hidrofóbica (COLOMBO *et al.*, 2005), tendem a adsorverem nos sedimentos e assim, o contínuo aporte de material particulado, de flocos e de pelotas fecais dos organismos da coluna d'água favorece o transporte destes compostos para os sedimentos de fundo, que atuam como reservatórios em longo prazo (COLOMBO *et al.*, 1989).

Entre as principais fontes de hidrocarbonetos para o ambiente marinho, encontram-se os aportes diretos (vazamentos de petróleo, naturais ou antropogênicos), a queima parcial de combustíveis, as queimas de matas e florestas, a biossíntese por organismos marinhos ou terrestres (como plantas terrestres, animais, bactérias, macro- e microalgas, entre outros) e a transformação diagenética a partir de precursores naturais (UNEP, 1992; VOLKMAN *et al.*, 1992). Eles também podem ser introduzidos através de processos erosivos costeiros ou a partir da deposição atmosférica de subprodutos da combustão (BOULOUBASSI *et al.*, 2001).

Uma vez no ambiente marinho, estes compostos podem passar por diferentes processos, como ser perdidos por evaporação, ser dissolvidos na água, absorvidos pela biota, e adsorvidos no material particulado em suspensão e nos sedimentos. Podem também ser degradados física- ou biologicamente, processos estes que podem acarretar em mudanças na assinatura original dos hidrocarbonetos depositados (VOLKMAN *et al.*, 1992). Assim, a sua degradação é determinada pela interação de fatores específicos de cada composto e do ambiente, os quais controlam a efetividade da remoção física, química e microbiológica (COLOMBO *et al.*, 2005).

Apesar da grande variedade de fontes de hidrocarbonetos para o ambiente marinho, as principais, na Antártica, são a queima de combustíveis, utilizados no transporte e para a produção de energia; a incineração do lixo; o esgoto e os derrames acidentais ocorridos durante as operações de carga e descarga de óleo combustível (CURTOSI *et al.*, 2007; BARBAGLI, 2008). Segundo a COMNAP (2008), no final da década de 90, cerca de 4000 pessoas trabalharam nas estações de pesquisa no verão e cerca de 86.500 m³ de óleo foram utilizados (BÍCEGO *et al.*, 2009).

3.1.1 Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs)

Os hidrocarbonetos alifáticos, ou alifáticos totais, correspondem a um amplo grupo de compostos orgânicos, que inclui, entre outros, os alcanos e cicloalcanos (de cadeia normal e ramificada), alcenos e cicloalcenos (de cadeia normal e ramificada), alcinos, terpanos, hopanos, esteranos, entre outras classes (MARTINS, 2005).

Além das fontes associadas às atividades antrópicas, os HAs podem ser introduzidos no ambiente antártico através da biossíntese por organismos marinhos, como o fitoplâncton e o zooplâncton (VOLKMAN *et al.*, 1980). Tendo alcançado os sedimentos, estes compostos podem persistir por décadas, uma vez que os processos de degradação de HAs na Antártica ocorrem lentamente, em função das baixas temperaturas, as quais reduzem a atividade biológica durante o inverno. Além do fator ambiental, também existem poucos organismos eficientes na degradação destes compostos (OLIVEIRA, 2007).

3.1.1.1 *n*-alcanos

Os *n*-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados, de cadeia aberta e não ramificada (Figura 1), podendo ser sintetizados por plantas terrestres, animais, bactérias, macro- e microalgas (VOLKMAN, 1992). Os compostos oriundos de fontes naturais tendem a apresentar uma predominância de cadeias

carbônicas ímpares (CRIPPS, 1989; VOLKMAN, 1992; DUAN, 2000; LOURENÇO, 2003). No entanto, na Antártica, alguns autores verificaram que os organismos produzem *n*-alcanos pares em maior proporção ou em taxas similares aos ímpares (VENKATESAN & KAPLAN, 1987; GREEN *et al.*, 1992; MARTINS *et al.*, 2004). Também é possível diferenciar a fonte desses hidrocarbonetos através do tamanho da cadeia carbônica. Compostos de origem terrestre tendem a apresentar cadeias maiores, enquanto hidrocarbonetos de origem marinha tendem a serem menores (DUAN, 2000; SILLIMAN & SCHELSKE, 2003).

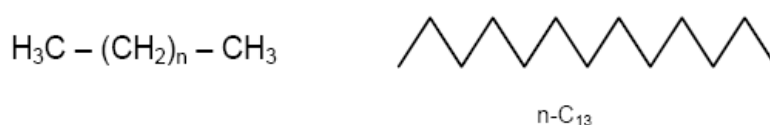


Figura 1 – Estrutura básica dos *n*-alcanos (MARTINS, 2005).

Assim, cadeias curtas, entre 15 e 17 átomos de carbono, podem ser associadas à presença de microalgas e cianobactérias (VOLKMAN *et al.*, 1992). Todavia, devido às peculiaridades do ambiente antártico, também é possível encontrar distribuições naturais bimodais, com picos em *n*-C₁₇ e *n*-C₁₉ ou *n*-C₃₁ (VENKATESAN & KAPLAN, 1987), e *n*-alcanos de cadeias longas de origem algal, animal (zooplâncton e peixes) ou de bactérias heterotróficas (VENKATESAN & KAPLAN, 1987; LAUREILLARD *et al.*, 1997).

Em relação à origem antrópica destes compostos, a principal fonte de *n*-alcanos é associada à introdução direta ou acidental de petróleo e seus derivados. Este aporte pode ser caracterizado por aportes de hidrocarbonetos sem predominância entre cadeias ímpares e pares, ou entre cadeias curtas e longas (ABOUL-KASSIM & SIMONEIT, 1995; WANG *et al.*, 2009).

3.1.1.2 Alcanos isoprenoides

Os alcanos isoprenoides são hidrocarbonetos de cadeia ramificada com estrutura molecular comum derivada do isopreno (Figura 2), sendo produzidos a

partir da degradação do fitol, um álcool abundante na constituição da clorofila-a (MARTINS, 2001; OREN *et al.*, 2006). O pristano também faz parte da composição lipídica de algumas espécies do zooplâncton (MEDEIROS *et al.*, 2005; VOLKMAN, 2006), enquanto o fitano, menos frequente em sedimentos prístinos, pode ser originado a partir de lipídeos de arqueobactérias metanogênicas e da degradação química de lipídeos naturais (READMAN *et al.*, 2002; VOLKMAN, 2006). Assim, a predominância de um ou outro indica geralmente fontes naturais, sendo que em geral encontra-se pristano em maiores concentrações em ambientes marinhos (READMAN *et al.*, 2002).

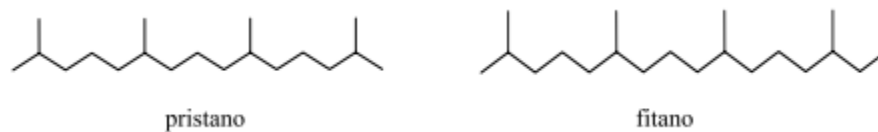


Figura 2 – Estrutura básica dos alcanos isoprenoides pristano e fitano (MARTINS, 2005).

Estes compostos também são comuns na composição do petróleo e servem para verificar a degradação microbiana dos seus resíduos (CHARRIAU *et al.*, 2009). Assim, regiões onde não existe predomínio entre os compostos geralmente são indicadores de fonte petrogênica (READMAN *et al.*, 2002).

No entanto, na Antártica, podem ocorrer anormalidades nas distribuições destes compostos. Altos valores da razão entre os isoprenoides indicam ambientes prístinos (VENKATESAN & KAPLAN, 1987), mas valores baixos não necessariamente indicam regiões poluídas (CRIPPS, 1989). Um dos motivos para estes valores relativamente altos de fitano é a degradação preferencial do pristano em sedimentos marinhos (GREEN & NICHOLS, 1995).

3.1.1.3 Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR)

Os HAs podem ser divididos entre Alifáticos Resolvidos, que são aqueles compostos cujos picos são bem resolvidos pela cromatografia de rotina, e a MCNR. Esta é uma mistura de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos com

diversos isômeros e homólogos, que não pode ser resolvida pelas técnicas de cromatografia mais usuais (MARTINS *et al.*, 2007) (Figura 3).

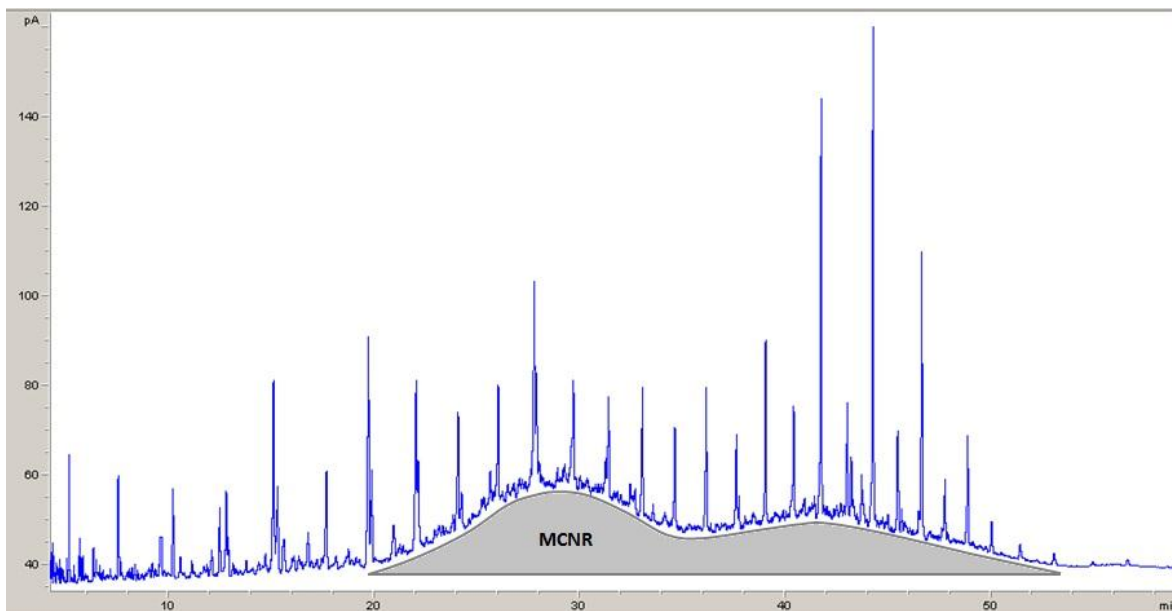


Figura 3 – Registro cromatográfico de um sedimento contendo mistura complexa não resolvida (MCNR) bimodal.

A sua presença normalmente está associada aos resíduos de petróleo intemperizados, mas pode estar relacionada à degradação bacteriana da matéria orgânica (BOULOUBASSI *et al.*, 2001; READMAN *et al.*, 2002). Os hidrocarbonetos da MCNR são resistentes à biodegradação e à biorremediação e assim podem persistir por décadas (SCARLETT *et al.*, 2007). A MCNR bimodal pode ser indicativa de duas possíveis fontes, sendo que os compostos leves podem ser oriundos de combustíveis como o diesel, e os compostos pesados, de óleo cru ou produtos intemperizados (BROWN & WADE, 1984).

3.1.1.4 Razões envolvendo HAs

Com o intuito de identificar melhor a origem destes compostos e determinar se existe ou não contaminação, diversos autores estabeleceram valores limites e razões, envolvendo as concentrações de alguns HAs. Volkman *et al.* (1992)

estabeleceram como $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ de HAs totais o limite indicativo para contaminação por petróleo em sedimentos marinhos. Já Readman *et al.* (2002) propuseram que valores da razão MCNR/Alifáticos Resolvidos acima de 4,0 indicam a presença de resíduos de petróleo.

Em relação entre a predominância de cadeias com número ímpar ou par de carbonos, Aboul-Kassim & Simoneit (1995) estabeleceram que fontes naturais tendem a apresentar predominância de cadeias ímpares, enquanto material contaminado por petróleo e seus derivados não apresentam predominância entre cadeias ímpares e pares. No entanto, na Antártica, essa análise deve ser tomada com cuidado, uma vez que muitos autores (VENKATESAN & KAPLAN, 1987; GREEN *et al.*, 1992; HARADA *et al.*, 1995; MARTINS *et al.*, 2004) observaram a predominância de cadeias pares ou a não predominância entre uma e outra, mesmo em amostras sem contaminação, indicando que a distribuição destes compostos na biota marinha antártica ainda não está bem explicada (MARTINS *et al.*, 2004). Já em relação ao tamanho dos *n*-alcanos, é observada uma predominância de compostos leves, menores que 27 carbonos, com picos em *n*-C₁₇ e *n*-C₁₉, em organismos fitoplanctônicos (VENKATESAN & KAPLAN, 1987; HARADA *et al.*, 1995), enquanto a predominância de compostos ímpares e pesados pode ser indicativo da presença de plantas superiores (BOURBONNIERE *et al.*, 1997).

Em relação aos alcanos isoprenóides, Wu *et al.* (2001) e MUNIZ *et al.* (2006) estabeleceram que valores da razão pristano/fitano próximos a 1,00 indicam contaminação petrogênica, enquanto entre 3,00 e 5,00 indicam ambientes não contaminados. Já valores da razão pristano/*n*-C₁₇ e fitano/*n*-C₁₈ inferiores a 2,00 indicam introdução recente de material orgânico, enquanto valores maiores indicam uma introdução pretérita e de material mais degradado (CRIPPS, 1989).

3.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os HPAs são moléculas com pelo menos dois anéis aromáticos, sendo o naftaleno o representante mais simples desta classe de hidrocarbonetos. Estes

anéis podem ter átomos de hidrogênio substituídos por grupos alquil. Assim, de um modo geral, apresentam alta massa molecular e baixa volatilidade (OU *et al.*, 2004).

São contaminantes mundialmente dispersos, sendo que as suas principais fontes são os processos de combustão, os derrames de petróleo e derivados e as emissões veiculares. As principais vias de entrada no ambiente marinho são através da forma dissolvida, coloidal, adsorvido no material particulado em suspensão, ou incorporado em partículas atmosféricas (BENLAHCEN *et al.*, 1997). Podem também apresentar origem diagenética, via transformação pós deposicional de precursores biogênicos (OREN *et al.*, 2006). Já na Antártica, as principais fontes são o aporte direto de combustíveis fósseis e a introdução por combustão incompleta (BÍCEGO *et al.*, 2009).

Estes compostos são menos suscetíveis ao ataque microbiano do que os HAs, sendo que sua principal remoção é mediada por processos físicos (COLOMBO *et al.*, 2005) e fotoquímicos, como através da fotodegradação, no caso de HPAs alquilados (GUITART *et al.*, 2007). No entanto, algumas espécies bentônicas também podem degradar e excretar alguns HPAs (VENTURINI *et al.*, 2008).

São classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs), pois apresentam toxicidade aguda e subletal, podendo bioacumular em organismos com carapaças, como moluscos e crustáceos, e outros organismos bentônicos. Também apresentam efeito carcinogênico em mamíferos (SAMANTA *et al.*, 2002; HARTMANN *et al.*, 2005). Devido a estas propriedades mutagênicas e carcinogênicas, a *US Environmental Protection Agency* (EPA) e a *Canadian Environmental Quality Guidelines* (CEQG) incorporaram 16 HPAs às suas listas de poluentes prioritários a serem determinados em estudos de monitoramento ambiental.

Estes compostos podem ser divididos em dois grupos principais, de acordo com suas fontes, estruturas químicas, propriedades físicas, químicas e biológicas.

3.1.2.1 HPAs de menor massa molecular

Os HPAs de menor massa molecular contêm de dois a três anéis aromáticos, sendo comum a presença de homólogos alquilados e de compostos com heteroátomos (COLOMBO *et al.*, 1989; LOURENÇO, 2003) (Figuras 4 e 5).

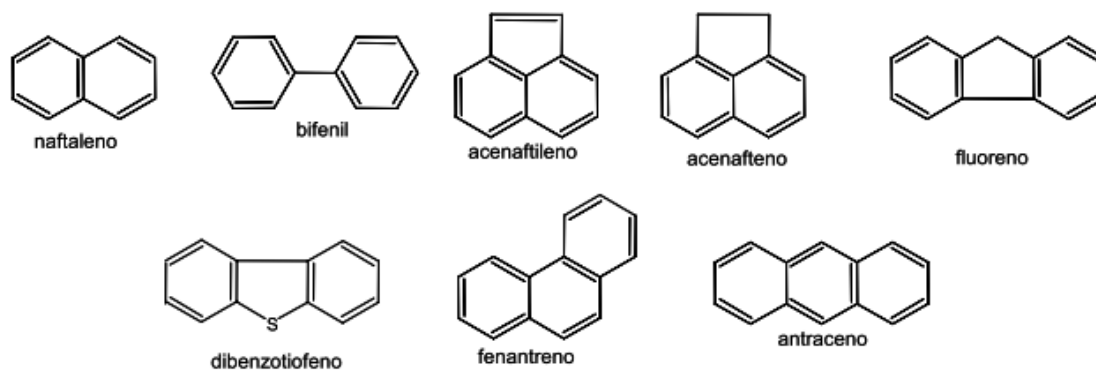


Figura 4 – Estrutura dos principais HPAs (2 – 3 anéis) não substituídos (MARTINS, 2005).

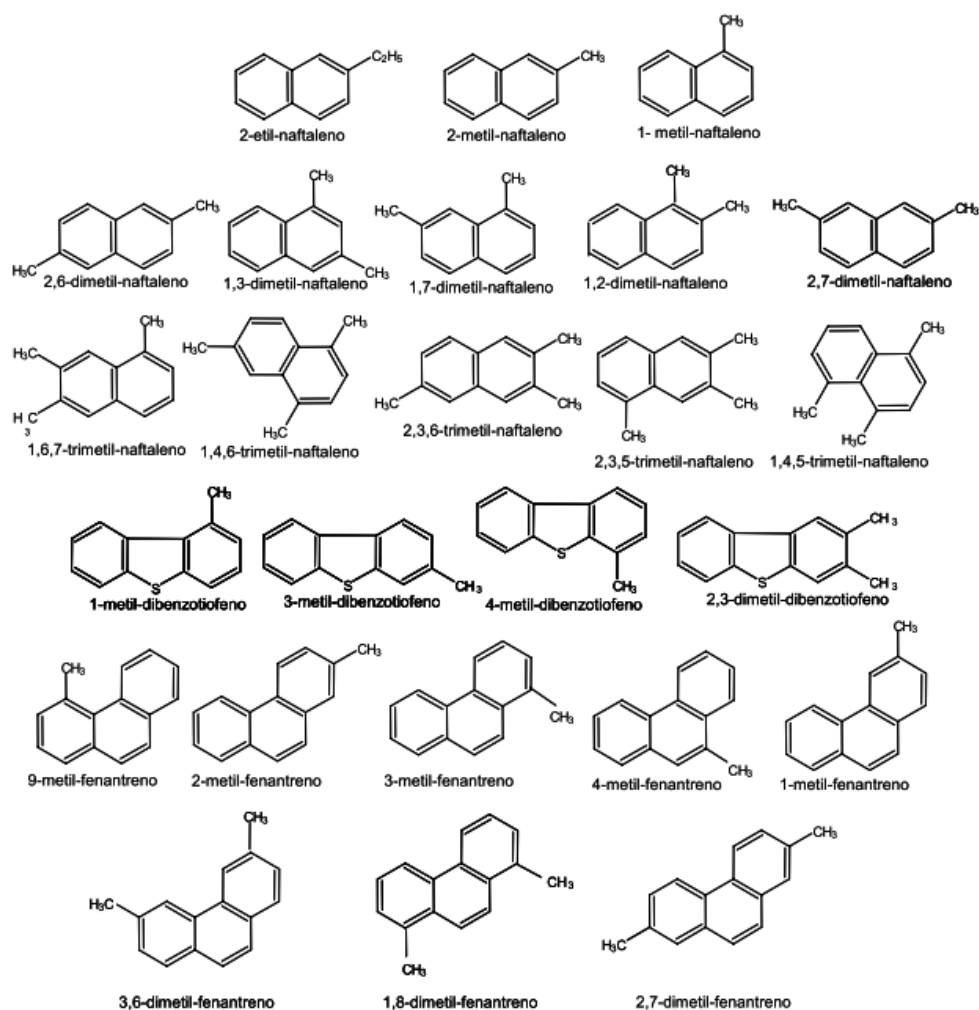


Figura 5 – Estruturas dos principais HPAs alquilados (MARTINS, 2005).

Os homólogos alquilados são associados principalmente a fontes petrogênicas, como derrames de petróleo ou de seus subprodutos, através de atividades portuárias, descargas de esgoto e introduções acidentais em operações de carga e descarga de combustíveis fósseis (OREN *et al.*, 2006). Por outro lado, os HPAs de menor massa molecular não substituídos podem estar associados às fontes descritas acima, mas também a processos de combustão (YUNKER & MACDONALD, 2003).

3.1.2.2 HPAs de maior massa molecular

Os HPAs de maior massa molecular contêm mais de três anéis aromáticos, onde predominam os compostos não substituídos (COLOMBO *et al.*, 1989; LOURENÇO, 2003) (Figura 6). São associados a fontes pirolíticas, como a combustão incompleta de material orgânico, as emissões veiculares e industriais, a queima de madeira e os resíduos de combustão incorporados aos efluentes domésticos (OREN *et al.*, 2006; MARTINS *et al.*, 2010b). Na Antártica, as principais fontes destes compostos são os incineradores e maquinários que utilizam óleo diesel (BÍCEGO *et al.*, 2009). Nesta região, os HPAs mais pesados são ainda menos suscetíveis à decomposição microbiana, onde as temperaturas influenciam as taxas de degradação (MARTINS *et al.*, 2010b).

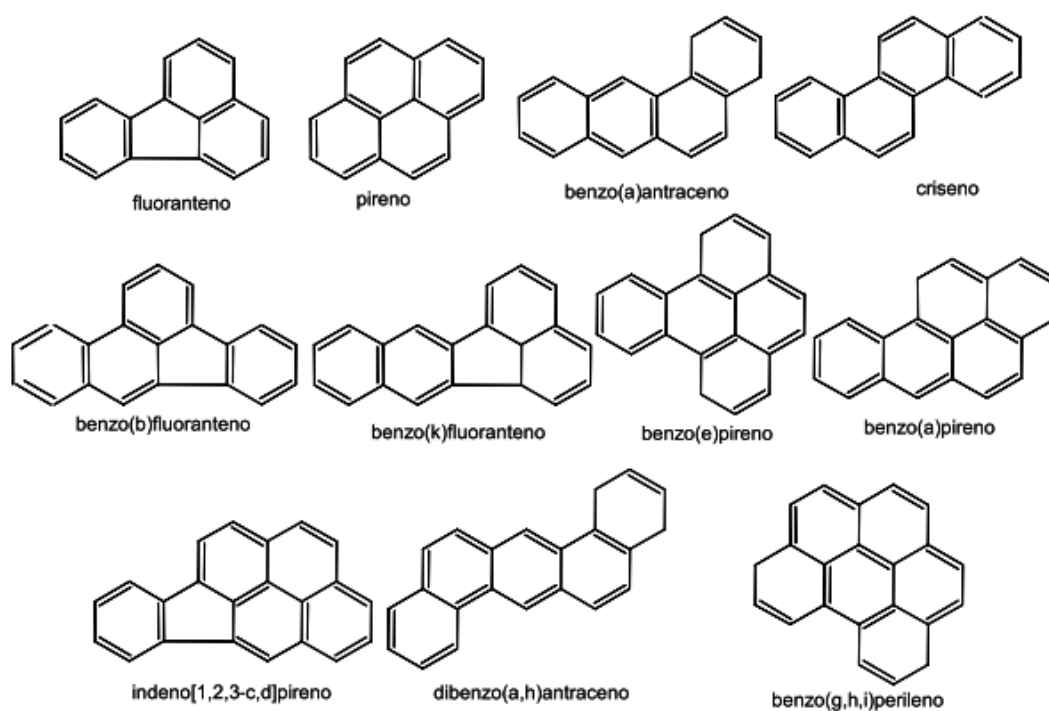


Figura 6 – Estruturas dos principais HPAs (4 – 6 anéis) (MARTINS, 2005).

3.1.2.3 HPAs naturais

Dentre os HPAs de origem natural, encontram-se o perileno e o reteno (Figura 7). O perileno pode apresentar diversas fontes, dentre elas, a marinha (diatomáceas), a terrestre (fungos e insetos), a autigênica (sendo formado sob condições redutoras), e a antrópica (através de processos de combustão, especialmente em sedimentos bem oxigenados). (VENKATESAN & KAPLAN, 1987; VENKATESAN, 1988; SILLIMAN *et al.*, 1998). Já o reteno é um biomarcador da diagênese de material proveniente de coníferas (NOTAR *et al.*, 2001).

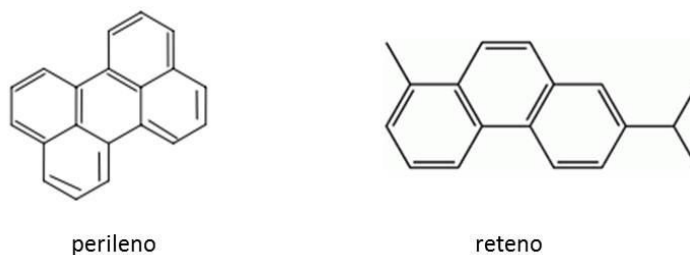


Figura 7 – Estruturas dos HPAs perileno e reteno (MARTINS, 2005).

3.1.2.4 Razões envolvendo HPAs

Novamente, com o intuito de identificar melhor a origem dos compostos, diversos autores estabeleceram valores limites e razões, envolvendo as concentrações de alguns HPAs de mesma massa molecular. Os valores da razão Ant/178 (antraceno/ antraceno + fenantreno) inferiores a 0,10 indicam fontes petrogênicas, enquanto valores superiores a 0,20 indicam fontes pirolíticas. Valores da razão Fl/FI + Py (fluoranteno/fluoranteno + pireno) menores que 0,40 indicam aporte de petróleo e seus derivados, valores entre 0,40 e 0,50 indicam combustão de combustíveis líquidos e valores maiores que 0,50 indicam combustão de biomassa vegetal e de carvão. Valores da razão BaA/228 (benzo(a)antraceno/benzo(a)antraceno + criseno) inferiores a 0,20 indicam fontes petrogênicas, enquanto valores superiores a 0,35 indicam fontes pirolíticas.

Valores intermediários para as razões Ant/178 e BzA/228 indicam múltiplas fontes. Valores da razão Ind/Ind + Bghi (indeno[1,2,3-c,d]pireno/indeno[1,2,3-c,d]pireno + benzo(g,h,i)perileno) menores que 0,20 indicam aporte de petróleo e seus derivados, valores entre 0,20 e 0,50 indicam combustão de combustíveis líquidos, e valores maiores que 0,50 indicam combustão de biomassa vegetal e de carvão. Por fim, valores da razão $C_0\text{-fen} / \Sigma(C_0+C_1)\text{-fen}$ (fenantreno/fenantreno + metilfenantreno) inferiores a 0,40 indicam aporte petrogênico, valores superiores a 0,50 indicam combustão de biomassa vegetal e de carvão e valores intermediários indicam combustão de derivados do petróleo (YUNKER *et al.*, 2002).

3.1.3 Alquilbenzenos Lineares (LABs)

Os LABs são hidrocarbonetos presentes na matéria prima utilizada na composição dos principais surfactantes, sendo assim bons indicadores da introdução de esgotos domésticos (TOLOSA *et al.*, 2009; MARTINS *et al.*, 2010c; VENKATESAN *et al.*, 2010) (Figura 8). Durante a produção industrial de alquilbenzenos sulfonados (LAS), os LABs são convertidos neste princípio ativo através de reação de sulfonação da cadeia alifática, pela adição de H_2SO_4 concentrado. Visto que essa reação possui um rendimento médio de 95-99%, uma pequena fração dos LABs permanece na composição final dos detergentes, sendo assim introduzidos no ambiente, onde persistem devido à resistência ao ataque microbiano (HERNANDES, 2009). Assim, eles podem ser preservados por mais de 20 anos nos sedimentos, especialmente em ambientes antárticos (GREEN & NICHOLS, 1995). No entanto, o tratamento primário de esgoto pode resultar na remoção de uma parte dos LABs, devido à sedimentação dos sólidos (EGANHOUSE & SHERBLOM, 2001).

Estes compostos podem ser classificados de acordo com a isomeria. Os isômeros internos, cujos anéis benzênicos se encontram no meio da cadeia, são mais resistentes à degradação do que os externos (EGANHOUSE & SHERBLOM, 2001; HERNANDES, 2009). Eles também podem ser classificados de acordo com

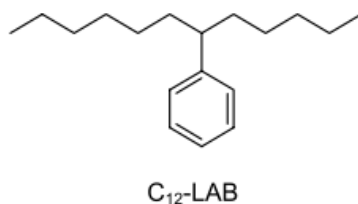


Figura 8 – Estrutura básica dos LABs (MARTINS, 2001).

o tamanho da cadeia carbônica, sendo que os mais comuns nas formulações comerciais de detergentes contêm de 11 a 13 átomos de carbono (MARTINS *et al.*, 2010c).

3.2 ESTEROIDES

Esteroides são componentes essenciais dos organismos, sendo o produto final da biossíntese de isoprenoides, correspondendo às principais estruturas na síntese de vitaminas, hormônios e componentes das membranas celulares (VOLKMAN, 2003). Em se tratando da sua estrutura química, são compostos que apresentam um esqueleto carbônico básico constituído de 17 a 30 átomos de carbono, um grupo hidroxila (no caso dos esteróis) ou um grupo cetona (no caso das esteronas) no carbono da posição 3, podendo apresentar grupos metílicos, em especial nos carbonos 10 e 13 (LOURENÇO, 2003) (Figura 9).

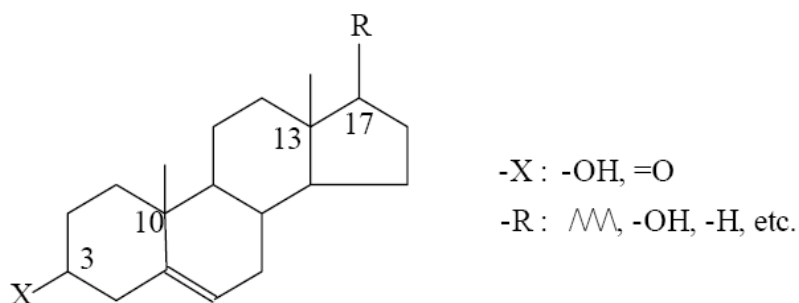


Figura 9 – Estrutura básica dos esteroides (LOURENÇO, 2003).

São estáveis a processos diagenéticos e apresentam características estruturais específicas, o que permite associá-los a diferentes grupos de organismos (VOLKMAN, 1986), e, portanto, definir a origem da matéria orgânica em uma determinada região. Ainda segundo Volkman (1986), a diversidade de compostos e estruturas de esteroides é típica de ecossistemas marinhos, evidenciando as diferentes fontes de matéria orgânica existentes. Assim, diversos estudos foram realizados para identificar essa relação entre os esteroides e as possíveis fontes (VENKATESAN *et al.*, 1986; VOLKMAN, 1986; VENKATESAN & SANTIAGO, 1989; GRIMALT *et al.*, 1990; MUDGE & LINTERN, 1999; VOLKMAN, 2006).

3.2.1 Esteroides Fecais

O coprostanol, o epicoprostanol e a coprostanona podem ser categorizados como esteroides fecais (Figura 10). Isso porque todos esses compostos apresentam origem relacionada ao descarte de esgoto em ambientes marinhos. Esses esteroides também são estáveis a processos diagenéticos, especialmente em ambientes redutores (VENKATESAN *et al.*, 1986; JENG & HAN, 1994). Assim, são melhores indicadores da introdução de matéria orgânica fecal, em longo prazo, que os coliformes fecais, os quais não sobrevivem quando sujeitos a temperaturas extremas, variações de salinidade ou substâncias tóxicas (BROWN & WADE, 1984).

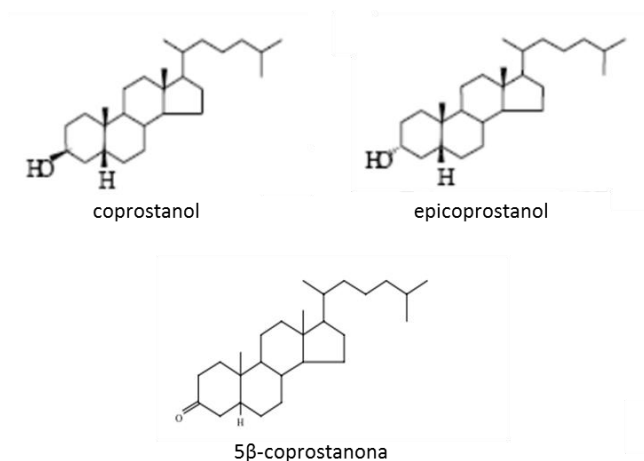


Figura 10 – Estrutura dos esteroides fecais analisados.

A formação destes compostos ocorre através da transformação do colesterol em coprostanol, por ação bacteriana, em intestinos de animais superiores, dentre eles, mamíferos marinhos e o ser humano. Essa redução pode ser direta ou indireta, com a formação de produtos intermediários, no caso, 5 α - e 5 β -coprostanona (VENKATESAN & SANTIAGO, 1989) (Figura 11).

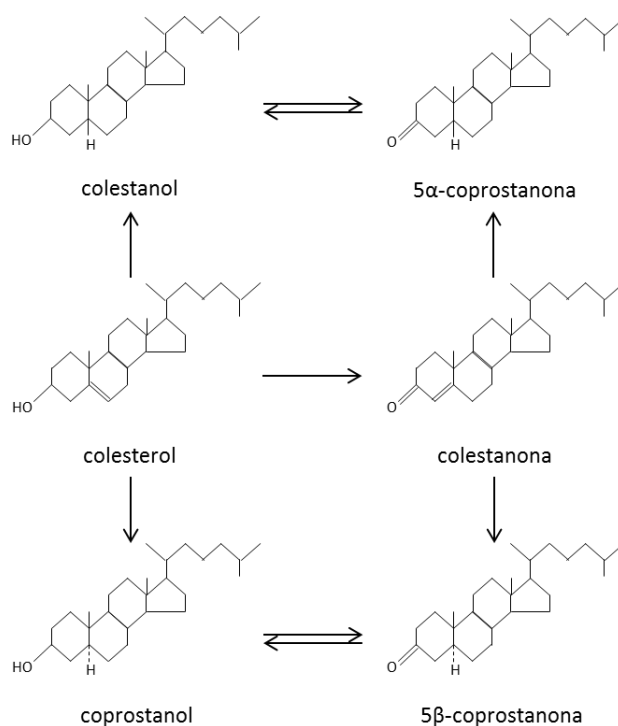


Figura 11 – Vias de transformação do colesterol (adaptado de GRIMALT *et al.*, 1990).

O epicoprostanol, assim como o coprostanol, pode ser considerado um esteroide fecal, apesar de não estar presente em concentrações significativas nas fezes humanas, sendo formado a partir de processos de digestão aeróbica de lodos de estações de tratamento de esgotos (MUDGE & LINTERN, 1999). Além de ser encontrado em esgotos tratados, o epicoprostanol também pode ser encontrado em fezes de mysticetos (VENKATESAN & SANTIAGO, 1989). Outro esteroide que também pode ser encontrado em quantidades significativas em sedimentos antárticos é a coprostanona. Além de estar presente em sedimentos contaminados por esgoto, ela também pode ser encontrada em fezes de mysticetos e pinípedes (VENKATESAN & SANTIAGO, 1989).

A presença de determinados organismos, como os mamíferos marinhos, em regiões antárticas acaba dificultando a determinação da influência de esgoto nesta região. Isso ocorre devido à presença dos ditos esteróis fecais nas fezes desses organismos. Venkatesan & Santiago (1989) estudaram os principais esteróis presentes nas fezes de odontocetos, mysticetos, pinípedes e pinguins, verificando que o colesterol foi o principal composto encontrado em dejetos de odontocetos e pinguins, os quais não apresentaram coprostanol. Já os mysticetos e os pinípedes possuem coprostanol nas suas fezes, o que pode ser confundido com a presença de material antrópico. Assim, a forma mais precisa para avaliação da introdução de esgotos em ambientes antárticos, utilizando esteróis fecais é através de razões entre coprostanol e epicoprostanol, com o intuito de diferenciar as contribuições provenientes das fezes humanas das fezes dos organismos marinhos.

3.2.2 Esteroides Naturais

Além dos esteroides fecais, também são analisados compostos de origem natural (Figura 12), ou seja, não presentes em quantidades significativas na composição do esgoto, a fim de auxiliar na determinação de esteróis totais. Estes compostos foram utilizados nas razões de avaliação da introdução de esgoto e também para elucidar as fontes naturais da matéria orgânica nesse ambiente.

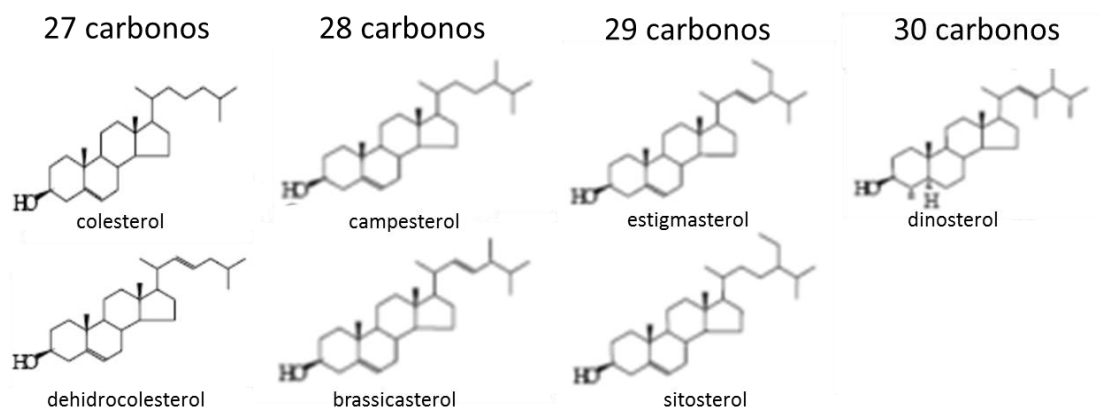


Figura 12 – Estrutura dos esteróis biogênicos analisados neste estudo.

O colesterol, apesar de ser um esteroide também presente nas fezes humanas, no ambiente antártico é associado principalmente a fontes naturais. Ele está presente em algumas espécies de microalgas, cianobactérias, no zooplâncton e nas suas pelotas fecais, sendo esta a principal fonte de colesterol para o sedimento marinho (VOLKMAN, 1986). Ele também está presente em elevadas concentrações nas fezes de odontocetos, pinípedes e pinguins (VENKATESAN & SANTIAGO, 1989).

O dehidrocolesterol e o brassicasterol estão presentes em regiões com florações fitoplanctônica, especialmente de diatomáceas (VOLKMAN, 1986; MUDGE *et al.*, 1999). O sitosterol e o stigmasterol podem estar relacionados ao fitoplâncton, às macroalgas e às plantas vasculares (VOLKMAN, 1986), assim como o campesterol, que ainda pode indicar a presença de fungos (VOLKMAN, 2003). Na Antártica, a contribuição por plantas vasculares pode ser considerada como pouco significativa, uma vez que só ocorrem duas espécies na península, no caso, duas gramíneas (VENKATESAN & KAPLAN, 1987). O dinosterol é um esteroide extremamente específico, sendo relacionado à presença de dinoflagelados (VOLKMAN, 1986).

O colestanol pode ser sintetizado por organismos marinhos, como fito e zooplâncton e algas macrófitas, além de ser formado através da redução, diagenética ou microbiológica, do colesterol (GRIMALT *et al.*, 1990). A redução de

compostos parentais pode formar outros esteróis reduzidos, como o dehidrocolestanol, brassicastanol, sitostanol, estigmastanol e o campestanol (VOLKMAN, 2005).

3.2.3 Razões envolvendo esteroides

A fim de melhor avaliar se existe um quadro de contaminação por esgoto em uma determinada região, também foram determinadas na literatura diversas concentrações limites e parâmetros envolvendo as concentrações dos esteroides fecais e de alguns outros esteroides. González-Oreja & Saiz-Salinas (1998) estabeleceram que concentrações de coprostanol acima de $0,50 \mu\text{g.g}^{-1}$ indicam regiões contaminadas com esgoto, enquanto Writer *et al.* (1995) indicaram $0,10 \mu\text{g.g}^{-1}$ como limite para sedimentos não contaminados.

Grimalt *et al.* (1990) estabeleceram que valores da razão entre o coprostanol e a soma do coprostanol com seu epímero colestanol ($\text{cop}/(\text{cop}+\text{col-a})$) entre 0,1 e 0,3 indicam ambientes não contaminados, enquanto valores entre 0,7 a 1,0 indicam contaminação por esgotos. As razões entre o coprostanol e o colesterol podem indicar a fonte do colesterol. Valores menores que 0,2 indicam esteróis de origem biogênica, enquanto valores maiores indicam contaminação de material fecal (FATTORE *et al.*, 1996; MUDGE & BEBIANNO, 1997). Por fim, Venkatesan & Kaplan (1990), estabeleceram que quando as concentrações de esteróis fecais representaram mais de 50% dos esteróis totais, este ambiente pode ser considerado fortemente impactado pela presença de esgoto (VENKATESAN & KAPLAN, 1990).

4 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada no extremo norte da Península Antártica, onde estão localizadas a Ilha Rei George, a Ilha Nelson e a Ilha Ardley, no Arquipélago Shetlands do Sul (Figura 13). A ilha Rei George oferece abrigo para a instalação de diversas estações científicas, tais como a estação chilena Eduardo

Frei Montalva, a base aérea chilena Eduardo Frei, a brasileira Comandante Ferraz, e a argentina Carlini, entre outras. Ela é formada por diversas baías, sendo que as estações de pesquisa estão localizadas nas duas mais ao sul: a Baía do Almirantado e a Baía Maxwell.

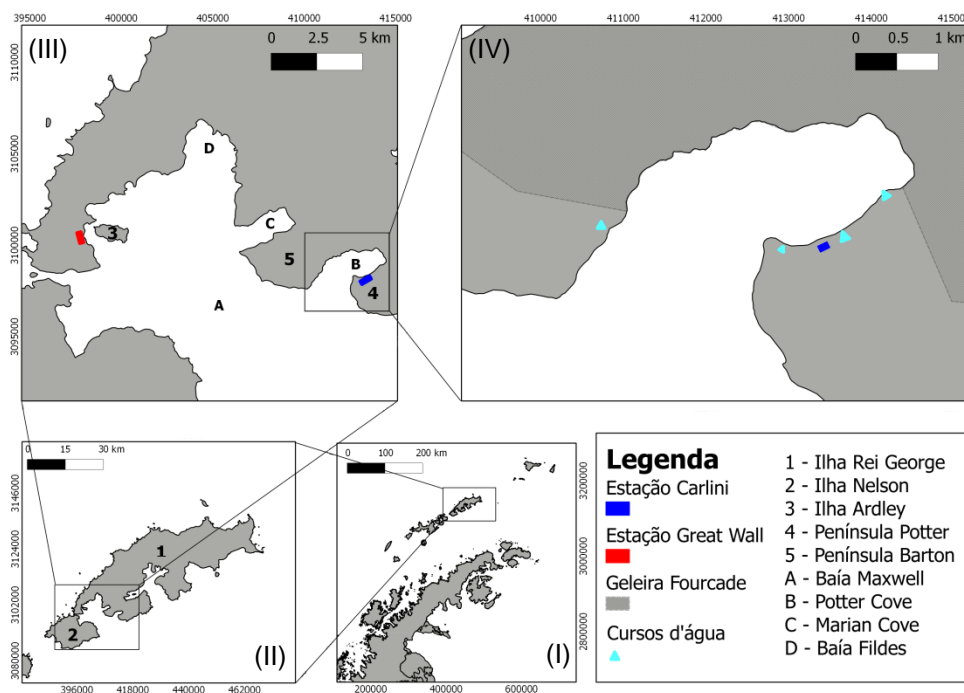


Figura 13 – Mapa de localização de Potter Cove, com as indicações das estações, dos cursos d'água e da geleira Fourcade. (I) Península Antártica; (II) Ilhas Rei George e Nelson; (III) Baía Maxwell; (IV) Potter Cove.

A Baía Maxwell se situa ao sul da Ilha Rei George, e compreende três enseadas: a Baía Fildes, Marian Cove e Potter Cove. A hidrografia da região é determinada pelas águas do Estreito de Bransfield. Nele ocorre a mistura da água mais fria e mais salgada do Mar de Weddell com a água superficial menos fria e menos salgada do Mar de Bellingshausen. Essa mistura avança a Baía Maxwell pelo sul, percorre as enseadas em sentido horário, alcançando por último Potter Cove. Assim, a água que chega a Potter Cove é rica em sedimentos dos glaciares das demais baías (MAYER, 2000).

Potter Cove, onde se situa a estação de pesquisa argentina Carlini (62°14'S e 58°40'O), é uma pequena baía, do tipo fiorde, localizada na parte sul da Baía Maxwell, abrangendo uma área de aproximadamente 4,5 km² (TATIÁN *et al.*, 2008). É circundada por duas penínsulas e uma geleira, sendo que na costa oeste localiza-se a Península Barton, onde existe a presença de um curso d'água formado pelas águas do degelo. Nas porções norte e leste, está situada a geleira Fourcade e a ao sul está a Península Potter, formada por praias arenosas e de cascalho, com declividade pouco acentuada (ROESE & DRABBLE, 1998), e com o deságue de três cursos d'água, também formados por águas de degelo (KLÖSER *et al.*, 1994).

Esta baía pode ser dividida em duas regiões devido à presença de uma moraina próxima à desembocadura. Essa moraina é formada por material rochoso, alcança profundidades de até 30 m (KLÖSER *et al.*, 1994) e se situa ao lado da geleira Fourcade (MAYER, 2000). A parte externa, que fica entre a moraina e a Baía Maxwell, é formada por substrato predominantemente rochoso, e alcança profundidades de até 90 m, enquanto a região interna abrange uma área de quase 2 km², atinge profundidades de até 50 m (Figura 14) e seu substrato é inconsolidado (MAYER, 2000), chegando a ter 93% de finos (silte e argila) (VEIT-KÖHLER, 1998), e, nas regiões mais rasas, 50% de areia (MAYER, 2000).

Os sedimentos encontrados na parte interna da baía são trazidos pelas águas das demais enseadas da região, mas principalmente pelos riachos de degelo. Estes cursos d'água carregam grandes quantidades de material particulado (18 a 30 g.m⁻².dia⁻¹), resultando em altas taxas de sedimentação (FERREYRA *et al.*, 2003 *apud* TATIÁN *et al.*, 2008).

Além deste grande aporte de material, existe também um acúmulo de matéria orgânica nos sedimentos, que varia entre valores de 0,47% (MAYER, 2000) e 5,5% na parte norte da região interna (MERCURI *et al.*, 1998). Apesar de esses valores serem relativamente baixos, espera-se um acúmulo considerável de matéria orgânica na região, de modo que possa sustentar toda a biota local. No entanto, estes valores podem ser mascarados pelo grande aporte de material inorgânico. Essas porcentagens de material orgânico também podem variar forte-

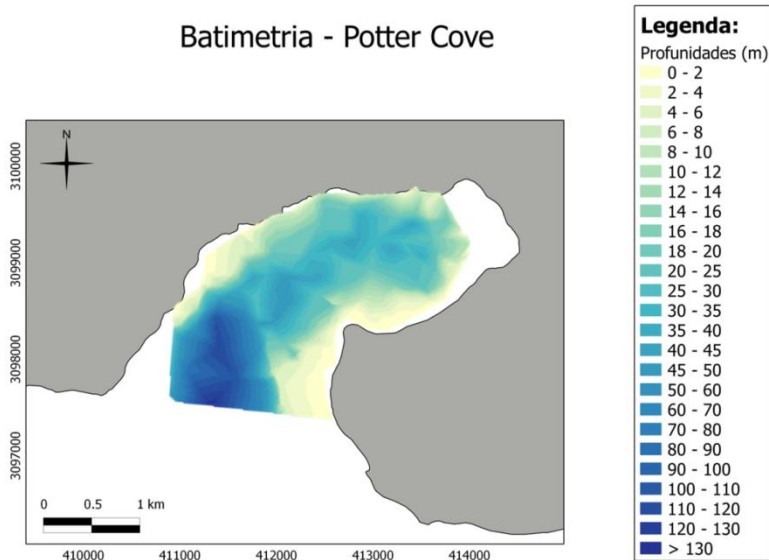


Figura 14 – Mapa batimétrico de Potter Cove (adaptado de Veit-Köhler, 2008).

mente com as estações do ano, sendo que *Atencio et al.* (2008) encontraram maiores valores no final do inverno, talvez pela menor diluição com o material do degelo. Apesar de todas essas características deposicionais da parte interna, este fundo inconsolidado está sujeito à erosão causada pelo atrito de pequenos blocos de gelo liberados pela geleira, e pelo processo de formação e quebra do gelo durante as estações do ano (MAYER, 2000).

O clima da região é relativamente ameno, chegando a 2°C durante o verão, e -10°C no inverno (ERMOLIN & BUSSO, 2008), e bastante influenciado pelos ventos, os quais apresentam caráter bidirecional. As direções predominantes, totalizando 80% do espectro na área (ROESE & DRABBLE, 1998) são de leste e oeste/noroeste, sendo os últimos mais fortes (KLÖSER *et al.*, 1994). Os ventos também desempenham um papel extremamente importante na circulação da região. São eles que regem a circulação superficial, controlam eventos de ressurgência e afundamento da água, e chegam a provocar turbulência que pode afetar até 30m de profundidade (SCHLOSS *et al.*, 1999). Essa turbulência, aliada ao efeito da maré, dificulta a estratificação vertical na coluna d'água (MAYER, 2000), a qual pode ser gerada pelo aporte da água do degelo (KLÖSER *et al.*, 1994).

Roese & Drabble (1998) descreveram os dois sistemas de correntes que atuam em Potter Cove. Quando os ventos, de leste ou oeste, possuem intensidades menores que 5 m.s^{-1} (10 nós), ocorre a presença de um giro superficial ciclônico claro, no qual existe a entrada da água superficial da Baía Maxwell, um empilhamento da água próximo à montante da baía, e uma fraca estratificação vertical (KLÖSER *et al.*, 1994). Já ventos mais fortes, preferencialmente de leste, levam à formação de uma célula de circulação vertical. As águas pouco salgadas e ricas em sedimentos de Potter Cove são carregadas para fora da baía, fazendo com que ocorra uma ressurgência na parte interna, permitindo a entrada das águas mais frias da Baía de Maxwell pelo fundo (MAYER, 2000).

Além de influenciada pelos ventos, as correntes em Potter Cove também são afetadas pelo aporte de água de degelo. Ermolin & Busso (2008) propõem que a precipitação é a principal contribuição de água doce para a região, uma vez que quase não há aporte de lençóis freáticos. No entanto, durante o verão, ocorre intensa ação fluvial. Esse escoamento superficial permite a transferência de grandes quantidades de material terrígeno para a bacia marinha (CURTOSI *et al.*, 2010), que também pode ser oriundo de descargas subglaciais das geleiras (KLÖSER *et al.*, 1994).

Além desse grande aporte de material particulado, a turbulência gerada pelo vento também promove a ressuspensão de material bentônico, o que torna a água ainda mais turva (KLÖSER *et al.*, 1994). Por fim, todas essas características fazem com que as correntes na baía sejam fracas, com velocidades médias de $3,5 \text{ cm.s}^{-1}$, sendo que as máximas não passam de 20 cm.s^{-1} (ROESE & DRABBLE, 1998), que a temperatura da água varie pouco durante o ano, de -1 a $+0,9^{\circ}\text{C}$, e que a salinidade seja, em média, maior que 34 PSU (KLÖSER *et al.*, 1994).

A divisão da baía pela moraina, e o grande aporte de material particulado faz com que a biota apresente uma teia trófica diferenciada. Em Potter Cove, o crescimento do fitoplâncton é controlado pela limitação de luz, devido ao recobrimento de gelo e neve, e à turbidez causada pela grande quantidade de partículas na água. Essas características fazem com que a produção primária

fitoplanctônica seja baixa na parte interna da baía. Assim, quem sustenta essa teia são primordialmente os detritos das florestas de macroalgas, presentes no substrato rochoso da porção externa da baía (TATIÁN *et al.*, 2008; ATENCIO *et al.*, 2008), além do microfitobentos, que ocorre até os 30 m de profundidade (MAYER, 2000), e que é ressuspendido pelas correntes (SCHLOSS & FERREYRA, 2002).

Dessa forma, toda essa matéria orgânica supre uma profusa fauna formada, principalmente, por copépodes, eufausiáceos, salpas, ascídeas, cnidários penatulídeos e bivalves (FUENTES *et al.*, 2008; TATIÁN *et al.*, 2008). Boa parte dos consumidores primários dessa região são filtradores ou suspensívoros (SCHLOSS & FERREYRA, 2002), sendo que as espécies predominantes são um peixe planctófago (*Notothenia coriiceps*), um bivalve suspensívoro (*Laternula elliptica*), e um gastrópode pastador (*Nacella concinna*) (CURTOSI *et al.*, 2009). A abundância da fauna é bem variável, mas geralmente existe uma alta densidade de organismos sob o gelo, o qual fornece um ambiente mais estável em áreas com intensa mistura da coluna d'água (FUENTES *et al.*, 2008).

Além dessas espécies residentes, existem ainda regiões de reprodução de aves e mamíferos. Entre as aves estão os pinguins Papua (*Pygoscelis papua*) e Adélia (*Pygoscelis adeliae*), quatro espécies de petréis (*Macronectes giganteus*, *Daption capense*, *Oceanites oceanicus*, *Fregetta tropica*) (BÜßER *et al.*, 2008), duas espécies de skuas (*Catharacta maccormicki* e *Catharacta antarctica lonnbergi*), e algumas espécies de biguás (*Phalacrocorax atriceps*), trinta-réis (*Sterna vittata*) e gaivotas (*Larus dominicanus*) (HAHN *et al.*, 1998).

O principal mamífero a se reproduzir na região é o elefante marinho (*Mirounga leonina*), que se reúne em Stranger Point, ao sul de Potter Cove (RAMDOHR *et al.*, 1998). Porém a baía também é visitada por lobos-marinhos (*Arctocephalus australis*), focas-de-Weddell (*Leptonychotes weddellii*), e focas-caranguejeiras (*Lobodon carcinophagus*) (MAC CORMACK, *comunicação pessoal*).

As atividades na estação Carlini começaram em 1952 (CURTOSI *et al.*,

2007), sendo que em 1994 foi anexado o laboratório Dallman, como parte de um tratado internacional assinado entre a Argentina e a Alemanha (WIENCKE *et al.*, 2008) (Figura 15). O número de ocupantes das edificações varia significativamente ao longo do ano, mas a estação Carlini comporta até 70 pessoas durante o verão, enquanto durante o inverno esse número se reduz para, no máximo, 15 pessoas (MAC CORMACK, *comunicação pessoal*). Já o laboratório Dallman abriga até 14 pessoas durante o verão, e somente uma no inverno (WIENCKE *et al.*, 2008).



Figura 15 – Imagem da estação Carlini, do laboratório Dallman e da tubulação do esgoto durante a maré baixa (MAC CORMACK, *comunicação pessoal*).

O Protocolo de Proteção Ambiental do Tratado Antártico, no seu Anexo III, estabelece que o esgoto doméstico de mais de 30 pessoas pode ser descartado no mar onde as condições forem favoráveis à rápida diluição e dispersão depois de receber um tratamento primário. Para atender tais exigências, ambas as construções tinham um sistema de tratamento de esgoto. O laboratório possuía inclusive um sistema de tratamento biológico (WIENCKE *et al.*, 2008), de modo que os seus efluentes eram descartados isoladamente. No entanto atualmente esse material é descartado junto com o da estação.

Em 2009, ocorreu uma série de problemas técnicos com o sistema de tratamento, o que levou a sua interrupção. Atualmente, os dejetos passam somente por tanques de sedimentação parcial dos sólidos, antes de serem despejados na baía. Esses fluidos são então descartados em águas rasas, ou na porção emersa da praia (MAC CORMACK, *comunicação pessoal*).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 AMOSTRAGEM

Foram coletadas 16 amostras de sedimento superficial na Ilha Rei George, sendo 12 em Potter Cove e 4 na Baía Maxwell (Tabela 1). As de Potter Cove foram amostradas a partir do ponto de lançamento de esgoto da estação de pesquisa argentina Carlini, para tentar estimar um gradiente decrescente de dispersão do esgoto.

Tabela 1 – Locais e pontos amostras, latitudes, longitudes, profundidades (m) da coluna d'água e distância aproximada (m) até as estações Carlini e Great Wall*.

Local	Ponto	Latitude	Longitude	Profundidade (m)	Distância das estações (m)	
Potter Cove	1	62°14'12''S	58°40'03''O	4	85	
	2	62°14'05''S	58°40'06''O	16	290	
	3	62°14'05''S	58°40'21''O	17	410	
	4	62°14'04''S	58°39'56''O	30	340	
	5	62°13'55''S	58°40'14''O	40	620	
	7	62°13'49''S	58°39'56''O	40	780	
	8	62°13'43''S	58°39'53''O	45	990	
	9	62°13'49''S	58°40'27''O	33	870	
	10	62°13'53''S	58°41'02''O	34	1100	
	12	62°13'37''S	58°39'37''O	26	1220	
	13	62°13'44''S	58°40'44''O	32	1130	
	14	62°13'54''S	58°41'36''O	35	1490	
	Ilha Nelson	16	62°15'46''S	58°53'12''O	12	xxx
		17	62°15'44''S	58°53'05''O	15	xxx
Ilha Ardley	18	62°12'59''S	58°57'14''O	17	320*	
	19	62°12'51''S	58°57'32''O	12	270*	

Foi planejado amostrar logo abaixo do emissário (ponto 0), mas, devido à presença de seixos, grânulos e matacões, não foi possível coletar neste ponto. Os quatro pontos localizados na Baía Maxwell, duas na ilha Nelson e outras duas na ilha Ardley, foram escolhidas com o intuito de servirem como áreas de referência (Figura 16). No entanto, os materiais recolhidos perto da ilha Ardley estavam

localizados nas proximidades da estação de pesquisa chinesa Great Wall, deixando de serem úteis para o propósito mencionado acima. Os pontos 6, 11 e 15 não foram amostrados devido à existência de substrato rochoso no local.

Os sedimentos foram coletados com uma draga do tipo Van Veen, com área de aproximadamente 250 cm² durante o verão de 2010/2011. Então foram armazenados em bandejas de alumínio previamente calcinadas em forno mufla, secos em liofilizador e macerados, até posterior análise.

Localização do pontos amostrados

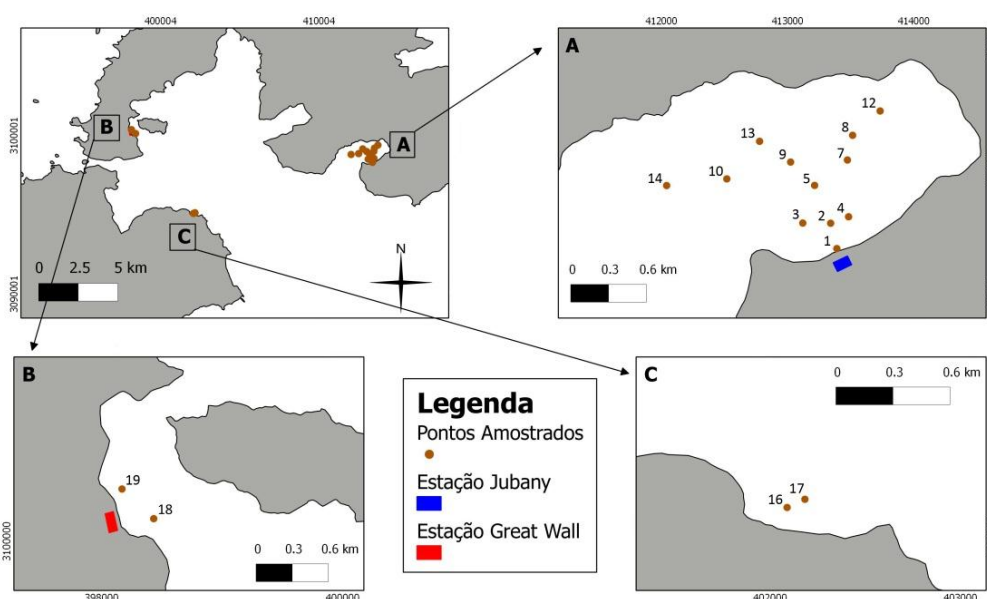


Figura 16 – Mapa com a localização dos pontos amostrados em Potter Cove (A), na Ilha Ardley (B) e na Ilha Nelson (C).

5.2 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS

As análises granulométricas foram feitas utilizando um granulômetro laser MICROTRAC Bluewave através de difratometria laser, no Laboratório de Oceanografia Geológica da UFPR. Os parâmetros obtidos e levados em consideração foram o diâmetro médio, a classificação granulométrica, o grau de seleção (segundo FOLK & WARD, 1957) e as porcentagens de areias, siltes e argilas.

5.3 MÉTODO ANALÍTICO

5.3.1 Procedimento Laboratorial

A análise dos marcadores orgânicos geoquímicos seguiu o método adaptado de Readman *et al.*(1986), UNEP (1992) e USEPA 3540/3640.

As amostras foram extraídas em Soxhlets por 8h. Foram utilizados 15g de sedimentos, uma mistura de 50% em volume de *n*-hexano e diclorometano (DCM) como solvente de extração, argolas de cobre (para a retirada do enxofre inorgânico) e esferas de ebulição. Também foi adicionada uma solução de padrões subrogados, contendo eicoseno, hexadeceno (para a determinação de HAs), 1-C₁₂LAB (para a determinação de LABs), policíclicos aromáticos deuterados (naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂; para a determinação de HPAs), e 5 α -androstanol (para a determinação de esteróis e *n*-alcanóis). Após esse procedimento, o extrato resultante foi concentrado em evaporador rotativo a vácuo até 2mL.

O extrato, já concentrado, foi inserido em coluna de adsorção contendo 3,2g de sílica gel e 1,8g de alumina, ambas desativadas com água a 5%, e sulfato de sódio. Para o fracionamento das diferentes classes orgânicas, foram utilizadas três eluições de solventes. A primeira eluição foi feita com 10 mL de *n*-hexano, para obtenção dos hidrocarbonetos alifáticos, isoprenoides e LABs, formando a fração F1. A segunda eluição foi feita com 15 mL de uma solução com 30% de DCM em *n*-hexano, obtendo-se os hidrocarbonetos aromáticos, formando a fração F2. Já a terceira eluição foi feita com 5 mL de uma solução (1:9) etanol:DCM, seguida de 20 mL de etanol, para recuperar os esteroides e *n*-alcanóis, formando a fração F3. Novamente, as frações foram levadas ao evaporador rotativo a vácuo.

Os extratos das frações F1 e F2 foram concentrados até 0,5 mL, transferidos para ampolas de vidro âmbar e a eles adicionado um padrão interno cromatográfico (F1 – tetradeceno e 1-C₁₉LAB, F2 – benzo(b)fluoranteno-d₁₂). Já as amostras de F3 foram totalmente secas no evaporador, e os resíduos resultantes foram recuperados com DCM e transferidos para frascos de injeção.

Essas amostras foram então secas com nitrogênio gasoso, e nelas adicionadas 50µL do reagente N,O-bis(trimetil-silil-triflúor-acetamida)/trimetil-cloro-silano (BSTFA/TMCS – 99:1), para a realização da reação de derivação. Os frascos foram mantidos por 90min a 75°C, e, após esse período, as amostras foram novamente secas em nitrogênio. Por fim, os resíduos resultantes da derivação foram recuperados com *n*-hexano, transferidos para ampolas de vidro âmbar de 1mL, e adicionadas com padrão interno cromatográfico (5α-colestano).

Os HAs e os esteroides foram identificados e quantificados através da injeção de 2 µL do extrato final em um cromatógrafo a gás (Agilent GC 7890A), equipado com um detector de ionização de chama (GC-FID). A coluna cromatográfica utilizada para o método de HAs foi a Agilent 19091J-433 de 30,0 m de comprimento, 250 µm de espessura do filme e 0,25 µm de diâmetro interno, enquanto a coluna utilizada no método de esteroides foi a Agilent 19091J-015 de 50,0 m de comprimento, 320 µm de espessura do filme e 0,17 µm de diâmetro interno.

A quantificação foi realizada a partir da integração dos picos dos compostos através do programa HP Chemstation (G2070 BA), determinando o fator de resposta de cada composto em relação aos padrões subrogados e os tempos de retenção dos padrões externos, gerando uma curva de calibração para cada composto analisado. Para a quantificação das amostras, considerou-se a área de cada composto multiplicada pelo fator de resposta do mesmo, presente na curva de calibração, em relação à razão massa/área do padrão subrogado adicionado em cada amostra no início de cada extração. Os tempos de retenção coincidentes com o verificado nas amostras foram considerados como sendo dos mesmos compostos (MARTINS, 2001).

A curva de calibração para cada composto foi obtida a partir de nove concentrações diferentes (0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 2,50; 5,00; 7,50 e 10,00 e 15,00 ng.µL⁻¹), incluindo a origem do gráfico. O índice de correlação linear de Pearson foi igual ou superior a 99,5% ($r^2 = 0,995$) para todos os compostos analisados.

Os HPAs e o LABs foram obtidos através da injeção de 2 µL da amostra em um cromatógrafo a gás (Agilent GC 7890) acoplado a um espectrômetro de massa

(Agilent 5975C inert MSD with Triple-Axis Detector) no modo SIM (System Ion Monitoring), sendo registrados apenas os picos relacionados aos dois principais fragmentos (m/z) característicos de cada um dos compostos analisados. A lista completa dos fragmentos característicos pode ser verificada em MARTINS (2005) para os HPAs e MARTINS *et al.* (2010c) para os LABs. A coluna capilar utilizada (Agilent 19091J-433) apresenta as mesmas características da coluna utilizada na determinação dos HAs.

Os picos obtidos no GC/MS foram integrados por um sistema de processamento de dados (HP Enhanced Chemstation G1701 CA). A quantificação dos HPAs e LABs foi feita de forma semelhante àquela apresentada para os HAs, porém considerando a área do fragmento principal de cada composto analisado (MARTINS, 2005). A curva de calibração para cada composto foi obtida a partir de seis concentrações diferentes (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50 e 2,00 ng.µL⁻¹, nos quais o índice de correlação linear de Pearson foi igual ou superior a 99,5% ($r^2 \geq 0,995$) para todos os compostos analisados. A identificação de HPAs e LABs foi baseada nos tempos de retenção dos padrões externos e nos fragmentos característicos de cada composto (MARTINS, 2005).

Os limites de detecção do método utilizados variaram entre as classes de compostos. Os de HAs variaram entre 0,004 (*n*-C₂₆) e 0,012 µg.g⁻¹ (*n*-C₁₆), o utilizado para HPAs foi de 0,5 ng.g⁻¹ para todos os compostos, os de LABs ficaram entre 0,03 (2-C₁₄-LAB a 5-C₁₄-LAB) e 1,34 ng.g⁻¹ (2-C₁₃-LAB) e os de esteróis variaram entre 0,002 (epicoprostanol, brassicasterol e brassicastanol) e 0,009 µg.g⁻¹(colestanoa).

5.3.2 Avaliação do Método Analítico

Segundo o Guia para Qualidade em Química Analítica (Guide to Quality in Analytical Chemistry, CITAC/EURACHEM, 2002), os brancos de extração e a recuperação dos padrões subrogados são parâmetros que podem ser utilizados na verificação da qualidade analítica do método empregado. Tal procedimento é realizado simultaneamente aos processos de extração e purificação das amostras.

As análises dos brancos de extração permitem indicar a presença de contaminação durante o procedimento laboratorial. Para a análise dos brancos foram extraídos 15g de sulfato de sódio, a cada grupo de oito amostras extraídas. Traços de contaminação de naftaleno (HPAs) foram encontrados em um dos brancos de extração, os quais foram descontados das amostras analisadas. Nas demais amostras, as concentrações foram inferiores a três vezes o limite de detecção do método para todos os compostos analisados.

Já a avaliação da recuperação dos padrões subrogados possibilita estimar perdas ou ganhos de massa dos compostos analisados durante o procedimento analítico. Para validar o método, as recuperações devem estar entre 40% e 150%. Embora alguns valores obtidos tenham ficado fora da faixa recomendada, todas as médias se mantiveram dentro do limite (Tabela 2).

Tabela 2 – Recuperações médias, mínimas e máximas, e desvios-padrões obtidos para HAs, HPAs, LABs e esteroides.

Padrão	Recuperação Média	Desvio Padrão	Recuperação Mínima	Recuperação Máxima
HAs:				
hexadeceno	121,0%	9,8	105,8 %	140,4 %
eicoseno	127,7%	8,5	110,7 %	138,7 %
HPAs:				
naftaleno-d ₈	90,1%	34,4	42,4 %	169,9 %
acenafteno-d ₁₀	101,3%	22,2	74,2 %	174,0 %
fenantreno-d ₁₀	112,0%	21,7	87,1 %	167,5 %
criseno-d ₁₂	89,3%	9,3	71,6 %	108,8 %
perileno-d ₁₂	62,4%	14,1	28,5 %	77,7 %
LABs:				
C ₁₉ -LAB	85,0%	25,3	50,8 %	143,0 %
Esteroides:				
5 α -androstanol	96,2%	13,6	66,7 %	131,0 %

5.4 ANÁLISES DOS DADOS

Os dados foram tratados no *software* QuantumGIS versão 1.7.4. Os mapas foram construídos a partir de um arquivo *shapefile* fornecido pelo Dr. Jorge

Arigony-Neto da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O mapa batimétrico foi obtido com as profundidades retiradas de Veit-Köhler (2008), tendo sido utilizada como interpolador uma estrutura de grade triangular (ou TIN – *Triangular Irregular Network*). TINs são normalmente utilizados em modelagens de alta precisão em pequenas áreas, e permitem realizar interpolações a partir de grades irregularmente espaçadas. Por fim, com o intuito de avaliar as concentrações e as proporções dos compostos, foram construídos “gráficos bolha”, sendo que o tamanho dos diagramas variou de acordo com a concentração máxima de cada composto.

As análises de componentes principais (ACPs) foram processadas no *software* R 2.14.1. A principal função da ACP é a discriminação das variáveis ambientais que mais captaram a variância nos dois primeiros eixos. Foi realizada uma análise de colinearidade, a qual visa eliminar as variáveis redundantes e que auxilia no aumento desta variância.

6 RESULTADOS

6.1 GRANULOMETRIA

A granulometria das amostras de Potter Cove variou entre areia fina e silte médio (Tabela 3), sendo que a única amostra arenosa foi aquela obtida mais próxima à praia. As porcentagens de finos (siltes e argilas) representaram mais de 50% na maioria das amostras, sendo que, na parte interna da baía, houve predominância dos siltes médios (Figura 17). O grau de seleção variou de moderadamente selecionado a muito bem selecionado, sendo que as amostras muito bem selecionadas coincidiram com as maiores porcentagens de finos.

As amostras coletadas na Baía Maxwell foram predominantemente arenosas, sendo as da Ilha Nelson constituídas de areias finas, e as da Ilha Ardley areias muito finas. A seleção encontrada na Ilha Nelson variou entre moderadamente e bem selecionada, e na Ilha Ardley foi moderadamente selecionada.

Tabela 3 – Parâmetros estatísticos (diâmetro médio), classificação do tamanho do grão e da seleção, e dados granulométricos (porcentagens de areias e siltes + argilas).

Amostra	Diâmetro médio	Classe	Seleção	% Areias	% Siltes+Argilas
1	146,00	Areia fina	Moderadamente selecionado	86,3	13,7
2	47,86	Silte grosso	Moderadamente selecionado	31,0	69,0
3	59,76	Silte grosso	Moderadamente selecionado	47,0	53,0
4	25,13	Silte médio	Bem selecionado	25,5	74,5
5	24,88	Silte médio	Muito bem selecionado	28,5	71,5
7	24,03	Silte médio	Muito bem selecionado	26,6	73,4
8	24,07	Silte médio	Muito bem selecionado	25,8	74,2
9	33,09	Silte grosso	Bem selecionado	36,9	63,1
10	55,54	Silte grosso	Moderadamente selecionado	55,4	44,6
12	23,39	Silte médio	Muito bem selecionado	25,4	74,6
13	29,75	Silte médio	Muito bem selecionado	33,9	66,1
14	44,17	Silte grosso	Bem selecionado	49,3	50,7
16	191,90	Areia fina	Bem selecionado	100,0	0,0
17	192,80	Areia fina	Moderadamente selecionado	100,0	0,0
18	100,70	Areia muito fina	Moderadamente selecionado	81,6	18,4
19	82,38	Areia muito fina	Moderadamente selecionado	74,2	25,8

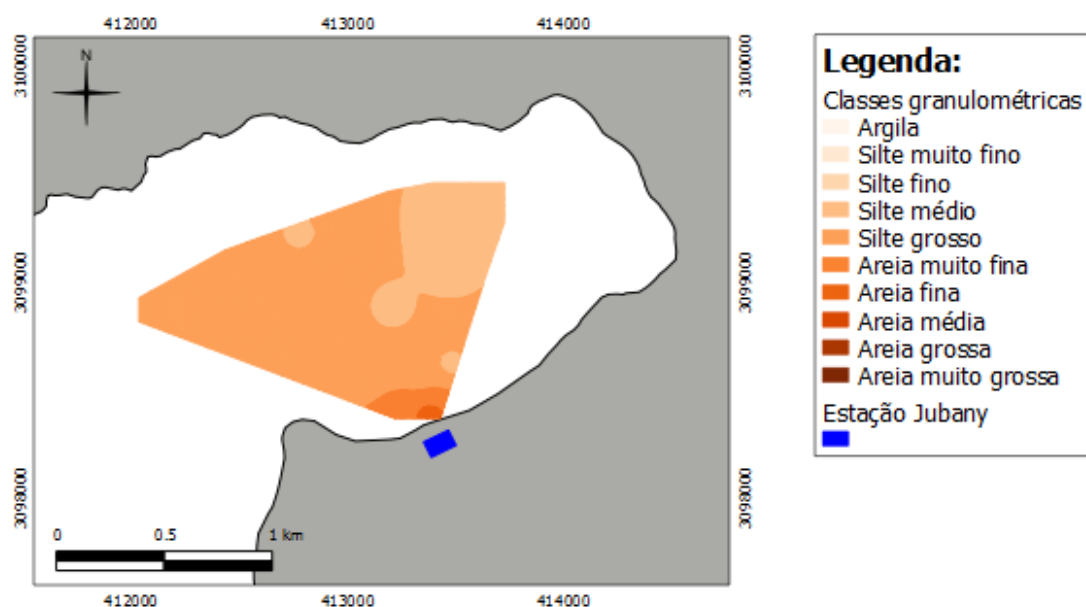


Figura 17 – Distribuição granulométrica em Potter Cove.

6.2 MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS

6.2.1 Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs)

Os hidrocarbonetos alifáticos em Potter Cove variaram entre 1,10 e 3,23 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Figuras 18), com concentração média entre os pontos de $1,51 \pm 0,56 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Tabelas 4 e 5), sendo que as amostras apresentaram concentrações próximas entre si. Os sedimentos da Ilha Nelson apresentaram concentrações mais baixas (0,52 e 0,61 $\mu\text{g.g}^{-1}$), enquanto os obtidos da Ilha Ardley apresentaram concentrações mais elevadas (4,02 e 4,94 $\mu\text{g.g}^{-1}$) (Figura 19). Os valores de *n*-alcanos ($\Sigma\text{C}_{14}\text{-C}_{40}$) variaram entre 0,01 e 0,41 $\mu\text{g.g}^{-1}$, com média de $0,11 \pm 0,10 \mu\text{g.g}^{-1}$, sendo que nos pontos 1, 2, 3, 4, 7, 8, 10, 12, 13 e 14 não pode ser observada a sequência completa de *n*-alcanos (Figura 20). A MCNR só foi observada em dois pontos, um em Potter Cove (#9 = 2,17 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e o outro na Ilha Ardley (#19 = 4,02 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

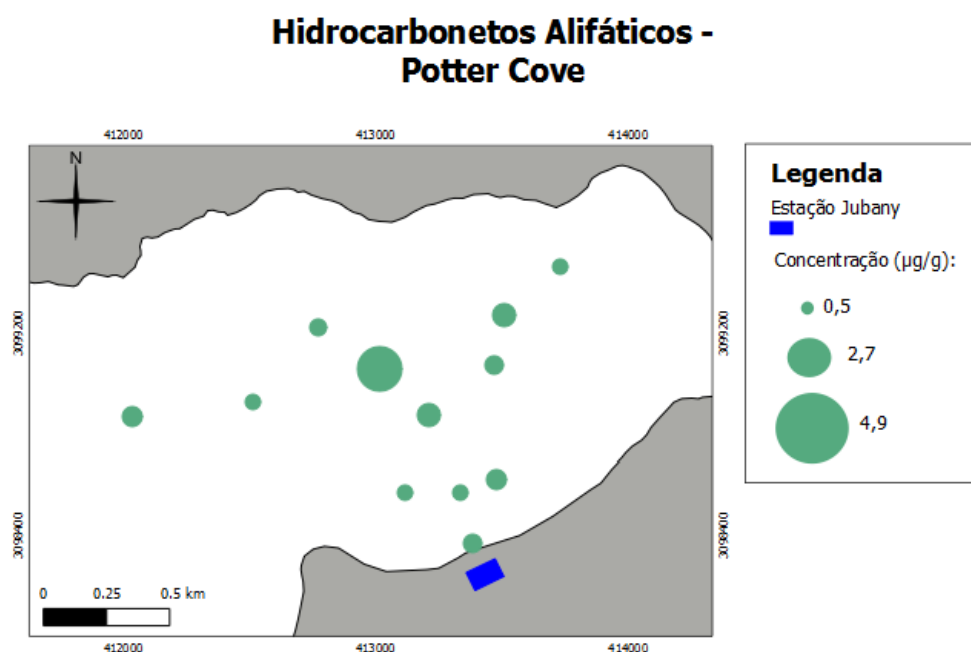


Figura 18 – Mapa de Potter Cove com as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos, em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Hidrocarbonetos Alifáticos - Ilha Nelson e Ilha Ardley

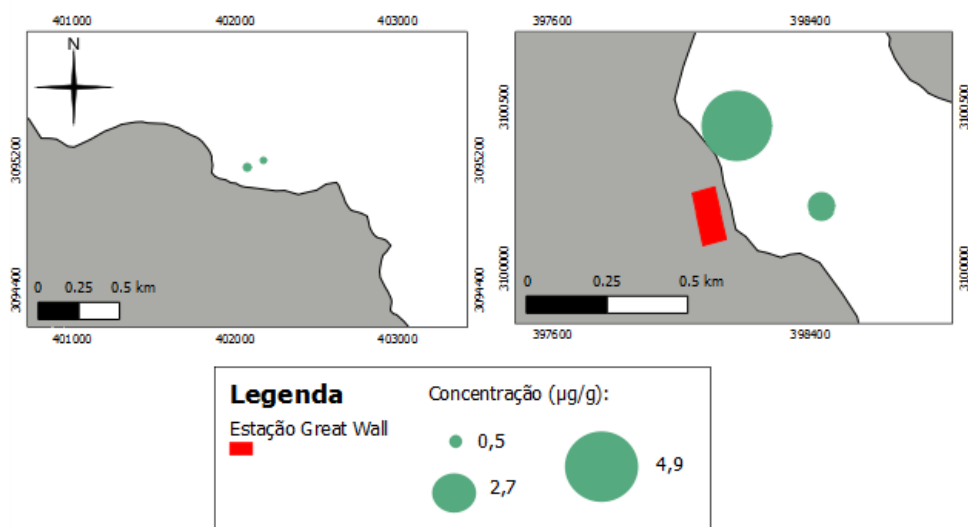


Figura 19 – Mapa das ilhas Nelson e Ardley com as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos, em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Tabela 4 – Concentrações dos *n*-alcanos e alcanos isoprenoides (em $\mu\text{g.g}^{-1}$), onde <LDM = abaixo do limite de detecção do método.

<i>n</i> -Alcanos ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	1	2	3	4	5	7	8	9	10	12	13	14	16	17	18	19
<i>n</i> -C ₁₄	0,007	0,008	< LDM	0,006	0,008	0,015	0,009	< LDM	< LDM	0,006	0,010	0,009	< LDM	< LDM	0,009	0,015
<i>n</i> -C ₁₅	0,009	0,008	< LDM	< LDM	0,011	0,018	0,007	< LDM	0,006	0,006	0,008	0,008	< LDM	< LDM	0,012	0,017
<i>n</i> -C ₁₆	0,014	< LDM	< LDM	0,013	0,023	0,014	< LDM	0,013	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,016
<i>n</i> -C ₁₇	0,013	0,015	0,013	0,008	0,016	0,010	0,009	0,011	0,012	0,009	0,01	0,011	< LDM	< LDM	0,075	0,027
<i>n</i> -C ₁₈	0,019	0,005	< LDM	0,017	0,023	0,009	0,008	0,019	0,007	0,006	0,015	0,007	< LDM	< LDM	0,009	0,015
<i>n</i> -C ₁₉	0,010	0,010	0,008	0,009	0,011	0,009	0,008	0,011	0,010	0,009	0,009	0,009	0,007	0,007	0,012	0,015
<i>n</i> -C ₂₀	0,015	< LDM	< LDM	0,014	0,014	0,005	0,005	0,014	< LDM	< LDM	0,009	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,008
<i>n</i> -C ₂₁	0,009	0,009	0,007	0,009	0,010	0,008	0,007	0,011	0,009	0,009	0,008	0,008	< LDM	< LDM	0,012	0,019
<i>n</i> -C ₂₂	0,013	< LDM	< LDM	0,014	0,015	< LDM	< LDM	0,012	0,007	< LDM	0,008	< LDM	< LDM	< LDM	0,007	0,011
<i>n</i> -C ₂₃	0,007	< LDM	< LDM	< LDM	0,007	< LDM	< LDM	0,008	< LDM	0,007	< LDM	0,007	< LDM	< LDM	0,008	0,012
<i>n</i> -C ₂₄	0,008	< LDM	< LDM	0,007	0,009	< LDM	< LDM	0,011	< LDM	< LDM	0,007	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,008
<i>n</i> -C ₂₅	0,005	0,007	0,005	0,007	0,011	0,006	0,007	0,017	0,006	0,008	0,007	0,005	< LDM	< LDM	0,005	0,010
<i>n</i> -C ₂₆	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,005	< LDM	< LDM	0,023	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,005
<i>n</i> -C ₂₇	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,006	< LDM	0,005	0,038	< LDM	0,005	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,005	0,010
<i>n</i> -C ₂₈	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,042	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
<i>n</i> -C ₂₉	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,007	< LDM	< LDM	0,048	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,011
<i>n</i> -C ₃₀	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,039	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
<i>n</i> -C ₃₁	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,037	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,010
<i>n</i> -C ₃₂	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,025	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
<i>n</i> -C ₃₃	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,020	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
<i>n</i> -C ₃₄	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,011	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
<i>n</i> -C ₃₅	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
<i>n</i> -C ₃₆	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
<i>n</i> -C ₃₇	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
<i>n</i> -C ₃₈	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
<i>n</i> -C ₃₉	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
<i>n</i> -C ₄₀	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
Isoprenoides ($\mu\text{g.g}^{-1}$)																
pristano	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,014
fitano	0,012	0,007	0,007	0,005	0,007	0,005	0,006	0,005	0,006	0,006	0,006	0,007	0,008	0,005	0,007	0,015

Tabela 5 – Parâmetros e razões envolvendo hidrocarbonetos alifáticos, onde nd = não detectado, nc = não calculado, MCNR = Mistura Complexa Não Resolvida, nc^a = Σ pares < LDM, nc^b = pristano < LDM, nc^c = *n*-C₁₇ < LDM, nc^d = *n*-C₁₈ < LDM, e nc^e = MCNR < LDM.

	1	2	3	4	5	7	8	9	10	12	13	14	Média Potter Cove	16	17	18	19
Parâmetros																	
Alcanos Totais	0,13	0,06	0,03	0,10	0,18	0,09	0,07	0,41	0,06	0,07	0,09	0,06	0,11	0,01	0,01	0,15	0,21
Alifáticos Resolvidos	0,58	0,59	0,57	0,63	0,74	0,72	0,68	1,06	0,61	0,56	0,68	0,61	0,67	0,43	0,52	0,69	0,92
MCNR	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,17	nd	nd	nd	nd	0,18	nd	nd	nd	4,02
Alifáticos Totais	1,39	1,10	1,15	1,52	1,71	1,37	1,69	3,23	1,18	1,10	1,20	1,43	1,51	0,61	0,52	1,94	4,94
Razões																	
ímpar/par	0,82	4,38	nc ^a	0,59	0,91	0,87	2,36	1,00	2,65	3,40	0,98	2,63	-	3,00	3,14	4,47	1,71
pristano/fitano	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	-	nc ^b	nc ^b	nc ^b	0,93
pristano/<i>n</i>-C₁₇	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	-	nc ^{b,c}	nc ^{b,c}	nc ^b	0,52
fitano/<i>n</i>-C₁₈	0,63	1,40	nc ^d	0,29	0,30	0,56	0,75	0,26	0,86	1,00	0,40	1,00	-	nc ^d	nc ^d	0,78	1,00
MCNR/Alcanos Totais	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	5,29	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	-	nc ^e	nc ^e	nc ^e	19,20
MCNR/Resolvidos	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	2,04	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	-	nc ^e	nc ^e	nc ^e	4,35
cadeias curtas (<23 C)	0,11	0,06	0,03	0,09	0,13	0,09	0,05	0,09	0,05	0,05	0,08	0,05	0,07	0,01	0,01	0,14	0,14
cadeias longas (>22 C)	0,02	0,01	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01	0,32	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04	0,00	0,00	0,02	0,07

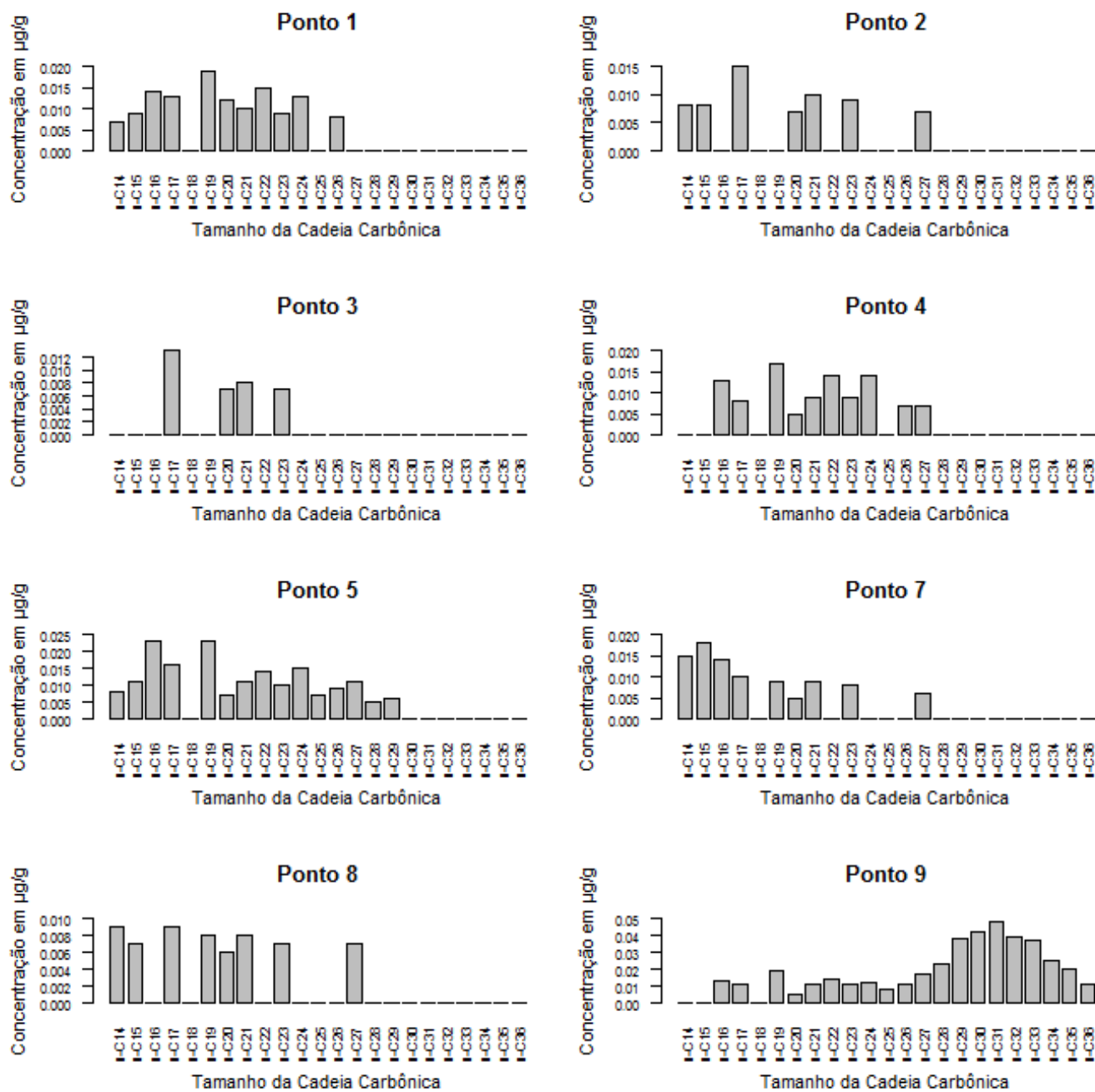


Figura 20 –Distribuição de *n*-alcanos nos pontos 1 a 19.

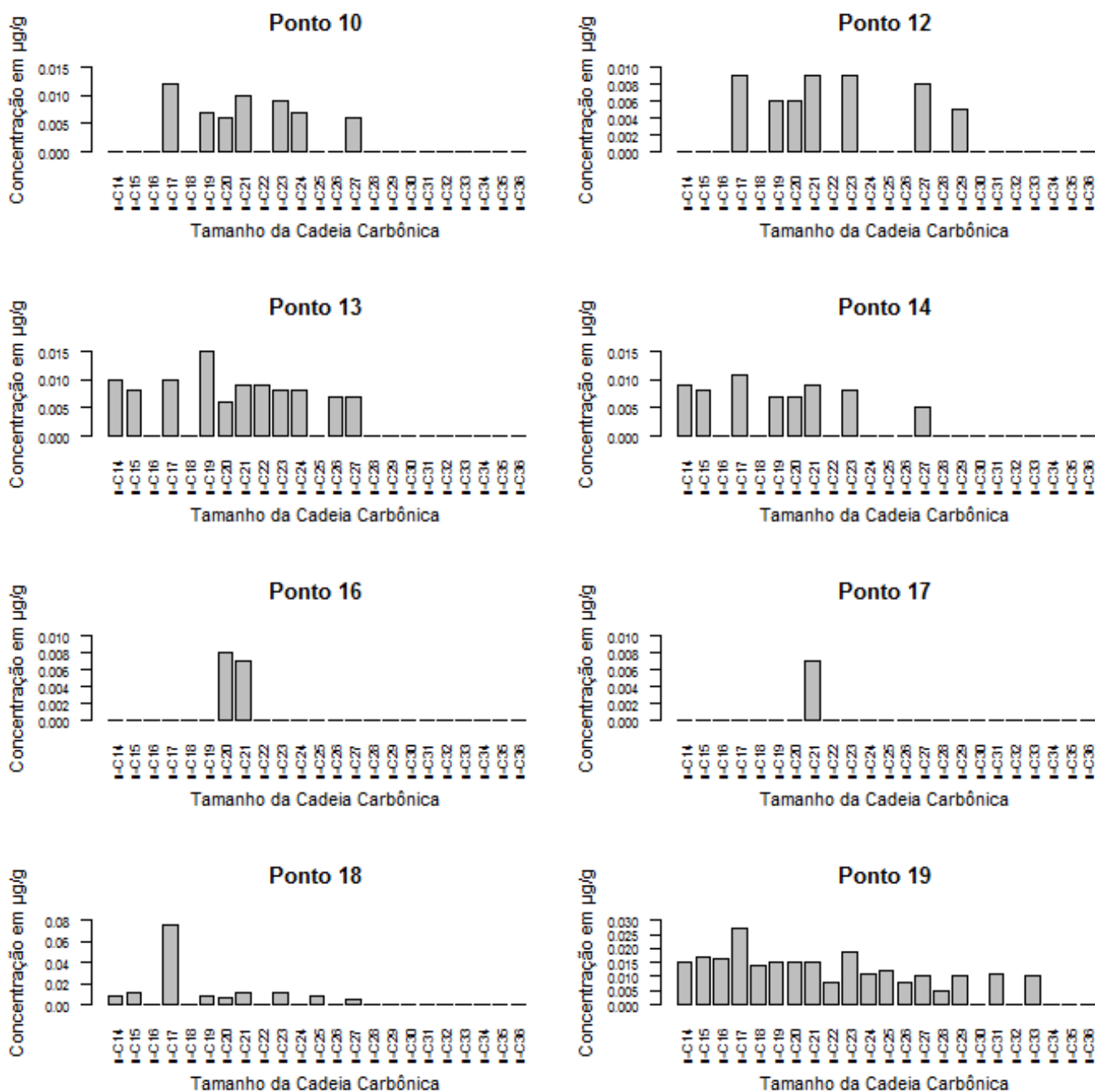


Figura 20 – Continuação.

As concentrações dos alcanos isoprenoides pristano e fitano variaram entre <LDM (abaixo do limite de detecção do método) e $0,014 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, e $0,005$ e $0,015 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. As razões entre pristano e fitano, e entre pristano e $n\text{-C}_{17}$ (Tabela 5) puderam ser calculadas apenas na amostra 19, devido às baixas

concentrações do pristano nas demais, e os valores obtidos nesta amostra foram 0,93 e 0,52, respectivamente. Já as razões entre fitano e n -C₁₈, quando puderam ser calculadas, variaram entre 0,26 e 1,40 (média de $0,71 \pm 0,33$, $n = 13$).

As razões ímpar/par variaram entre 0,59 e 4,47, sendo que em 62,5% das amostras houve predominância dos n -alcanos de cadeia ímpar. Já os n -alcanos de cadeia par predominaram em 18,8% das amostras, e nas demais (18,7%) não houve predominância entre um ou outro tipo de cadeia. Por sua vez, as amostras coletadas na Ilha Ardley (# 18 e 19) não apresentaram dominância entre as cadeias. Também foi possível observar que os n -alcanos com maiores concentrações, nas amostras de Potter Cove, foram o n -C₁₇ e o n -C₁₉.

Através da ACP, foi possível observar que, em relação ao tamanho da cadeia carbônica, apenas a amostra 9 apresentou predominância de cadeias longas (com mais de 22 carbonos). Esta separação entre a amostra 9 e os demais pontos está mais relacionada ao eixo 1, o qual explicou 71,5% da variabilidade das amostras. Já o eixo 2, que explicou 25,3% da variabilidade, está mais associado à presença de compostos leves nas amostras. Assim, os demais pontos (#1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14) apresentaram predominância de n -alcanos de cadeia curta, com menos de 27 átomos de carbono (Figuras 20 e 21). As amostras coletadas na Ilha Nelson (# 16 e 17) apresentaram apenas dois picos nos compostos leves, enquanto o ponto 19 da Ilha Ardley apresentou uma distribuição uniforme entre o n -C₁₄ e n -C₃₃.

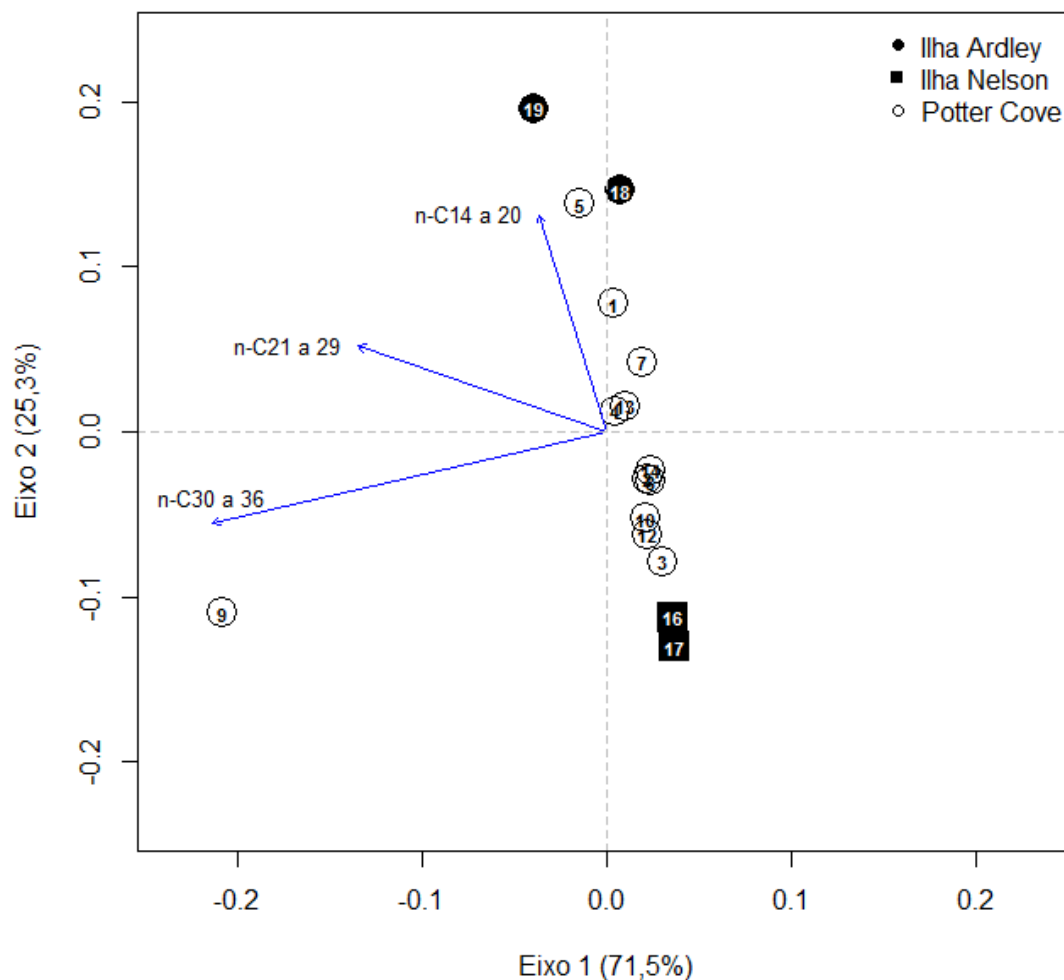


Figura 21 – Análise de Componentes Principais (ACP) dos pontos com base no tamanho da cadeia carbônica dos *n*-alcenos.

6.2.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em Potter Cove variaram entre 12,05 e 210,02 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (Figura 22), com concentração média de $34,40 \pm 56,80\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabelas 6 e 7). As amostras apresentaram uma distribuição uniforme de HPAs, com exceção das duas amostras relativas ao centro da baía, onde foram encontrados os dois maiores valores. Na ilha Nelson, as amostras também apresentaram baixas concentrações (7,33 e 13,64 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$). Já na ilha Ardley foi encontrado quase o dobro dos valores observados nos demais pontos (15,32 e 33,79 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), mas ainda inferiores aos do centro de Potter Cove (Figura 23, Tabela 6).

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - Potter Cove

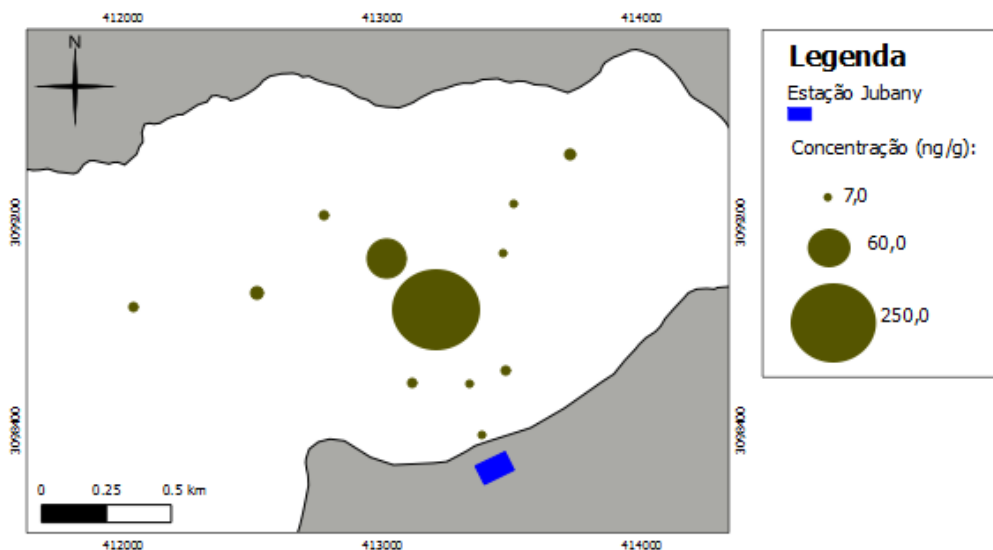


Figura 22 – Mapa de Potter Cove com as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, em ng.g^{-1} .

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - Ilha Nelson e Ilha Ardley

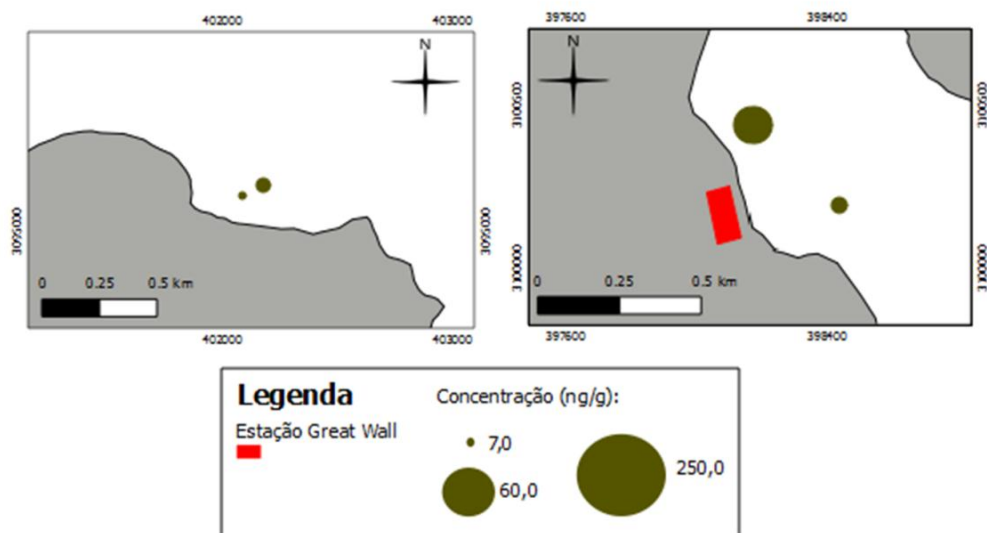


Figura 23 – Mapa das ilhas Nelson e Ardley com as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, em ng.g^{-1} .

Tabela 6 – Continuação.

	1	2	3	4	5	7	8	9	10	12	13	14	16	17	18	19
Alquil HPAs																
Σ-C₁-naftaleno	1,48	1,27	1,62	0,76	30,50	0,75	0,73	1,37	1,72	1,49	0,70	1,46	0,53	1,76	0,74	2,08
Σ-C₂-naftaleno	1,86	1,52	1,66	1,65	33,80	2,27	2,10	3,06	3,15	2,96	2,05	2,51	1,17	1,93	2,94	3,53
Σ-C₃-naftaleno	1,83	1,25	1,51	1,45	10,60	1,57	1,43	1,60	2,17	1,33	1,38	1,95	1,09	1,10	1,44	1,94
Σ-C₁-fluoreno	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
Σ-C₂-fluoreno	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	6,12	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
Σ-C₁-dibenzotiofeno	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
Σ-C₂-dibenzotiofeno	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
Σ-C₁-fenantreno	0,85	0,75	0,91	1,00	21,60	0,97	1,05	1,52	1,46	0,87	0,90	1,19	< LDM	0,62	1,16	2,02
Σ-C₂-fenantreno	0,63	0,56	0,59	0,76	10,70	0,74	0,86	0,98	0,81	0,66	0,61	0,83	< LDM	< LDM	0,53	1,30
Σ-C₁-fluoranteno	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	6,24	< LDM	< LDM	2,22	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,82
Σ-C₁-pireno	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	6,39	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LD
Σ-C₁-criseno	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	8,73	< LDM	< LDM	1,49	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,94
Σ-C₂-criseno	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,64	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
Naturais																
reteno	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
perileno	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,75	< LDM	< LDM	1,33	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,74	1,51

Os valores de HPAs com dois e três anéis aromáticos variaram entre 4,01 e 45,15 ng.g^{-1} , enquanto as concentrações de HPAs com quatro anéis ou mais se mantiveram entre 0,53 e 35,99 ng.g^{-1} , e as concentrações de HPAs alquilados variaram entre 2,79 e 135,20 ng.g^{-1} (Tabela 7). Apenas no ponto 9 houve predominância dos compostos de quatro a seis anéis ($\Sigma(2-3)/\Sigma(4-6) = 0,49$), enquanto nas demais amostras houve predominância dos compostos mais leves ($\Sigma(2-3)/\Sigma(4-6) = 1,16 - 23,47$). Dos compostos com possível fonte natural, apenas o perileno foi detectado, sendo que nas poucas amostras nas quais ele pode ser quantificado, as concentrações variaram entre 0,74 e 1,51 ng.g^{-1} .

Para a identificação das fontes predominantes de HPAs neste ambiente, as razões entre HPAs de mesma massa molecular foram avaliadas, porém, para muitos pontos, estes índices não puderam ser calculados devido às baixas concentrações dos HPAs considerados nestas razões. Quando calculadas, as razões entre antraceno e fenantreno (Ant/178) variaram entre 0,09 e 0,53, as razões entre fluoranteno e pireno (Fl/Fl+Py) variaram entre 0,34 e 0,58, as razões entre benzo(a)antraceno e criseno (BaA/228) variaram entre 0,34 e 0,41 e a razão entre indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo(g,h,i)perileno (Ind/Ind+Bghi) foi de 0,51. Já as razões entre o fenantreno e os seus homólogos alquilados (metilfenantrenos) variaram entre 0,45 e 0,82.

Através da ACP (Figura 24), foi possível observar que as amostras se aglomeraram próximo à origem do gráfico, devido às baixas concentrações encontradas. O eixo 1 explicou 94,1% da variabilidade das amostras, sendo que está principalmente associado à presença de HPAs de dois a três anéis e de HPAs alquilados, indicando que eles possuem a mesma origem, no caso, petrogênica. Também foi possível observar que o # 5 está fortemente influenciado por HPAs leves. Já o eixo 2, que explicou 5,7%, está mais associado aos HPAs de quatro a seis anéis, os quais estão mais presentes nas amostras 9 e 19.

Tabela 7 – Parâmetros e razões envolvendo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, onde * = sem os naturais (perileno e reteno), Ant = antraceno, 178 = fenantreno + antraceno, Fl = fluoranteno, Py = pireno, BzA = benzo(a)antraceno, 228 = benzo(a)antraceno + criseno, Ind = indeno[1,2,3-c,d]pireno, Bghi = benzo(g,h,i)perileno, C₀-fen = fenantreno, C₁-fen = metilfenantreno, nc = não calculado, nc^a = perileno < LDM, nc^b = Σ (HPAs 5 anéis) < LDM, nc¹ = antraceno < LDM, nc² = fluoranteno < LDM, nc³ = pireno < LDM, nc⁴ = benzo(a)antraceno < LDM, nc⁵ = criseno < LDM, nc⁶ = indeno[1,2,3-c,d]pireno < LDM, nc⁷ = benzo(g,h,i)perileno < LDM, nc⁸ = metilfenantrenos < LDM.

	1	2	3	4	5	7	8	9	10	12	13	14	Média Potter Cove	16	17	18	19
Parâmetros																	
ΣHPAs*	13,05	12,05	14,44	14,24	210,02	13,17	12,58	59,00	18,57	16,91	14,43	14,28	34,40	7,33	13,64	15,32	33,79
Alquil HPAs Totais	6,65	5,35	6,29	5,62	135,20	6,30	6,17	12,24	9,31	7,31	5,64	7,94	17,84	2,79	5,41	6,81	12,63
Alquil HPAs (2-3) anéis	6,65	5,35	6,29	5,62	113,20	6,30	6,17	8,53	9,31	7,31	5,64	7,94	15,69	2,79	5,41	6,81	10,87
Alquil HPAs (>3) anéis	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	22,00	< LDM	< LDM	3,71	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	12,86	< LDM	< LDM	< LDM	1,76
HPAs (2-3 anéis)	5,53	6,08	7,56	6,30	45,15	6,19	5,55	10,77	7,66	8,80	6,76	5,70	10,17	4,01	7,32	4,23	7,26
HPAs (4-6 anéis)*	0,87	0,62	0,59	2,32	29,67	0,68	0,86	35,99	1,60	0,80	2,03	0,64	6,39	0,53	0,91	4,28	13,90
Razões																	
%perileno	nc ^a	nc ^a	nc ^a	nc ^a	0,99	nc ^a	nc ^a	2,77	nc ^a	nc ^a	nc ^a	nc ^a	-	nc ^a	nc ^a	8,00	6,66
%perileno/ Σ(HPAs 5 anéis)	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	0,11	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	0,12	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	-	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	0,58	0,26
Ant / 178	nc ¹	nc ¹	nc ¹	nc ¹	0,09	nc ¹	nc ¹	nc ¹	nc ¹	0,53	0,53	nc ¹	-	nc ¹	nc ¹	nc ¹	nc ¹
Fl / Fl+Py	nc ²	nc ^{2,3}	nc ^{2,3}	0,56	0,34	nc ^{2,3}	nc ^{2,3}	0,58	nc ³	nc ^{2,3}	0,51	nc ^{2,3}	-	nc ^{2,3}	nc ^{2,3}	0,57	0,55
BzA / 228	nc ^{4,5}	nc ⁴	nc ⁴	nc ⁴	0,35	nc ⁴	nc ⁴	0,41	nc ⁴	nc ⁴	nc ⁴	nc ⁴	-	nc ⁴	nc ⁴	nc ⁴	0,34
Ind / Ind+Bghi	nc ^{6,7}	nc ^{6,7}	nc ^{6,7}	nc ^{6,7}	nc ⁶	nc ^{6,7}	nc ^{6,7}	0,51	nc ^{6,7}	nc ^{6,7}	nc ^{6,7}	nc ^{6,7}	-	nc ^{6,7}	nc ^{6,7}	nc ^{6,7}	nc ^{6,7}
C ₀ -fen / Σ(C ₀ +C ₁)-fen	0,64	0,67	0,66	0,64	0,45	0,64	0,61	0,66	0,59	0,64	0,62	0,56	-	nc ⁸	0,82	0,60	0,61
Σ(2-3) / Σ(4-6)	14,00	18,44	23,47	5,14	3,06	18,37	13,63	0,49	10,61	20,14	6,11	21,31	-	12,83	13,99	2,58	1,16

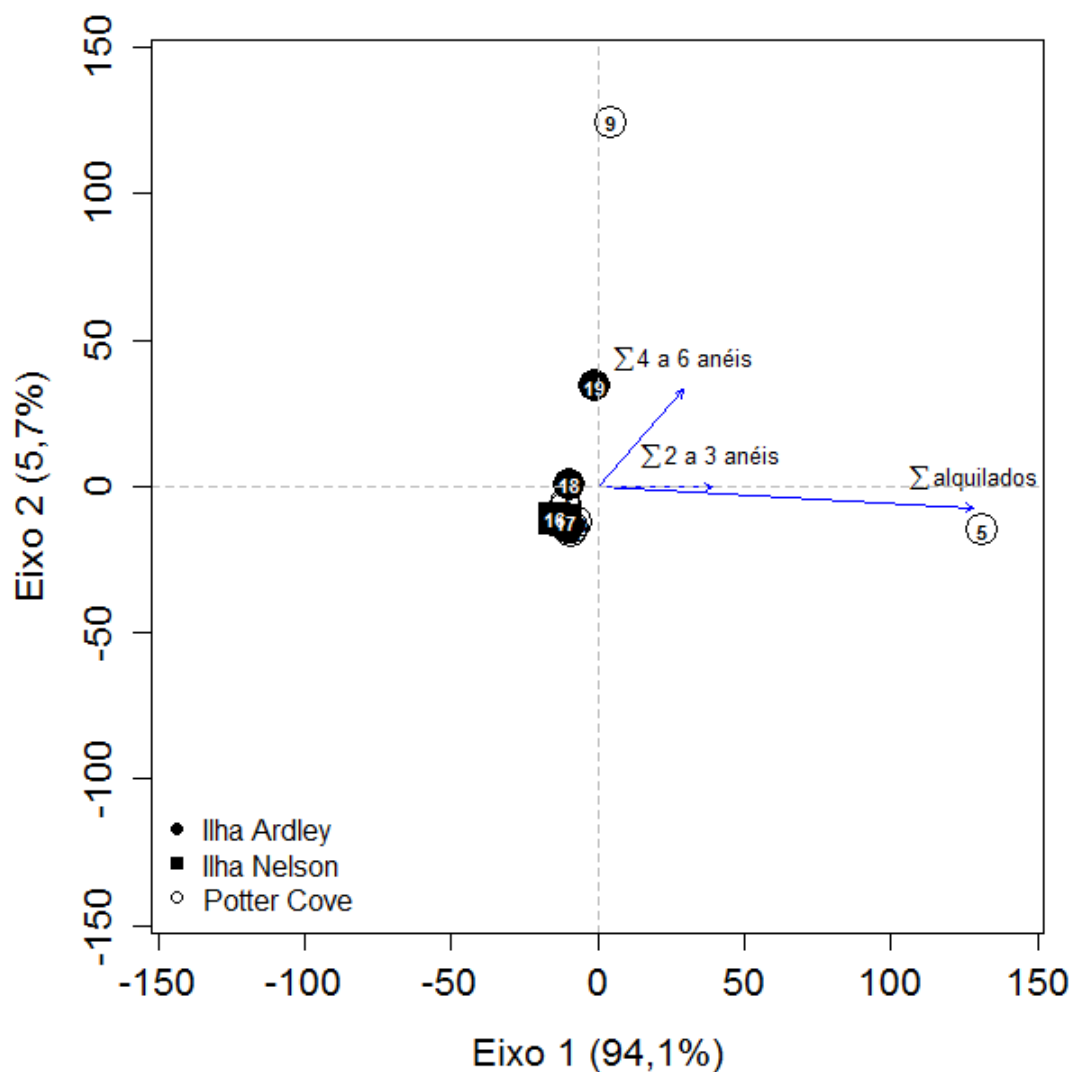


Figura 24 – Análise de Componentes Principais (APC) dos pontos com base no número de anéis aromáticos dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

6.2.3 Alquilbenzenos Lineares (LABs)

A somatória dos alquilbenzenos lineares em Potter Cove variaram entre 0,26 e 1,67 ng.g^{-1} (Figura 25), com concentração média entre os pontos de $0,53 \pm 0,37 \text{ ng.g}^{-1}$ (Tabelas 8 e 9), sendo que a amostra com maior concentração localiza-se no centro da baía. Os valores observados na Ilha Nelson foram de abaixo do limite de detecção do método e 0,41 ng.g^{-1} , enquanto as concentrações encontradas na Ilha Ardley foram de 0,41 e 0,70 ng.g^{-1} (Figura 26).

Os LABs mais encontrados foram os com dez átomos de carbono (m-C₁₀-LABs, m = 2-5), seguidos pelos com catorze átomos (m-C₁₄-LABs, m = 2-6) (Tabela 9). Não foi possível calcular as razões pertinentes às taxas de degradação dos compostos devido às baixas concentrações encontradas.

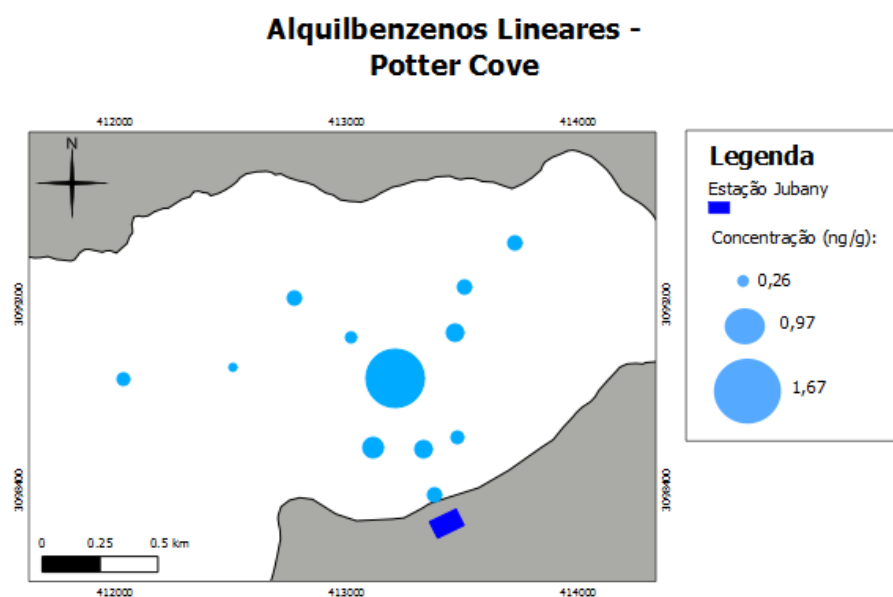


Figura 25 – Mapa de Potter Cove com as concentrações de alquilbenzenos lineares, em ng.g⁻¹.

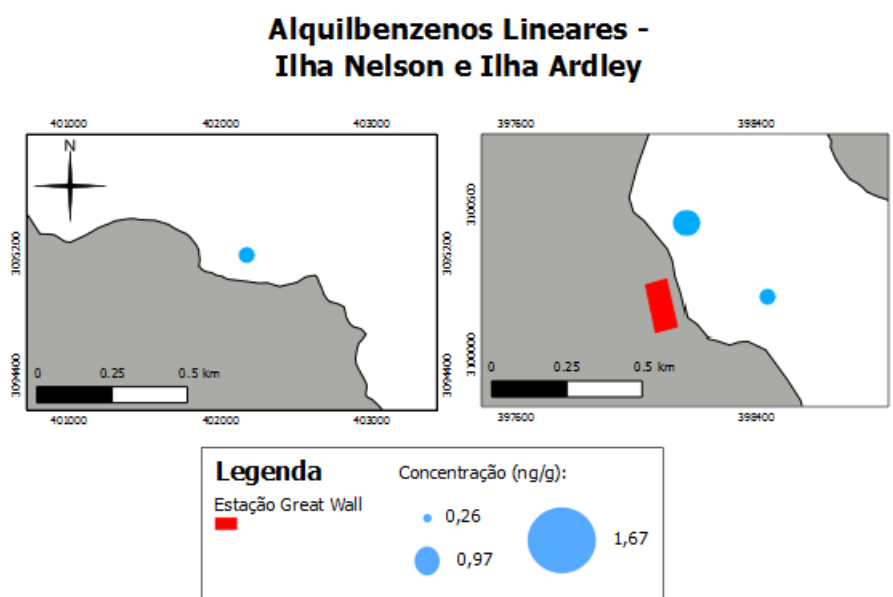


Figura 26 – Mapa das ilhas Nelson e Ardley com as concentrações de alquilbenzenos lineares, em ng.g⁻¹.

Tabela 8 – Concentrações dos alquilbenzenos lineares (em ng.g^{-1}), onde <LDM = abaixo do limite de detecção do método.

LABs (ng.g^{-1})	1	2	3	4	5	7	8	9	10	12	13	14	16	17	18	19
5-C ₁₀ -LAB	< LDM	0,10	0,08	0,07	0,23	0,14	0,07	< LDM	< LDM	0,10	0,08	0,14	< LDM	0,06	0,11	0,14
4-C ₁₀ -LAB	0,05	0,06	0,05	< LDM	0,16	0,11	0,05	< LDM	< LDM	0,06	0,06	0,05	< LDM	0,05	0,06	0,05
3-C ₁₀ -LAB	0,09	0,29	0,36	0,21	0,31	0,24	0,26	0,22	0,23	0,26	0,22	0,18	< LDM	0,07	0,17	0,33
2-C ₁₀ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,13	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
6-C ₁₁ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
5-C ₁₁ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
4-C ₁₁ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,20	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
3-C ₁₁ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,17	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
2-C ₁₁ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,22	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
6-C ₁₂ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
5-C ₁₂ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
4-C ₁₂ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
3-C ₁₂ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,14	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
2-C ₁₂ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,18	< LDM	< LDM
(7+6)-C ₁₃ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
5-C ₁₃ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
4-C ₁₃ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
3-C ₁₃ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
2-C ₁₃ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
7-C ₁₄ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,06
6-C ₁₄ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
5-C ₁₄ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM
4-C ₁₄ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,03
3-C ₁₄ -LAB	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,04
2-C ₁₄ -LAB	0,08	0,05	0,09	0,08	0,11	0,03	0,06	0,09	0,03	< LDM	0,07	< LDM	< LDM	0,05	0,07	0,05

Tabela 9 – Parâmetros e razões envolvendo alquilbenzenos lineares, onde nd = não detectado, nc = não calculado, $nc^a = \Sigma LABs < LDM$, $nc^b = \Sigma C_{10}\text{-LABs} < LDM$, $nc^c = \Sigma C_{11}\text{-LABs} < LDM$, $nc^d = \Sigma C_{12}\text{-LABs} < LDM$, $nc^e = \Sigma C_{13}\text{-LABs} < LDM$, $nc^f = \Sigma C_{14}\text{-LABs} < LDM$, $nc^1 = \text{internos } C_{11}\text{-LAB} < LDM$, $nc^2 = \text{externos } C_{11}\text{-LAB} < LDM$, $nc^3 = \text{internos } C_{12}\text{-LAB} < LDM$, $nc^4 = \text{externos } C_{12}\text{-LAB} < LDM$, e I/E = internos/externos.

Parâmetros	1	2	3	4	5	7	8	9	10	12	13	14	Média Potter Cove	16	17	18	19
LABs Totais	0,44	0,50	0,58	0,36	1,67	0,52	0,44	0,31	0,26	0,42	0,43	0,37	0,53	nc ^a	0,41	0,41	0,70
Σ-C₁₀-LABs	0,09	0,45	0,49	0,28	0,83	0,49	0,38	0,22	0,23	0,42	0,36	0,37	0,38	nc ^b	0,18	0,34	0,52
Σ-C₁₁-LABs	nc ^c	nc ^c	nc ^c	nc ^c	0,59	nc ^c	nc ^c	nc ^c	nc ^c	nc ^c	nc ^c	nc ^c	0,05	nc ^c	nc ^c	nc ^c	nc ^c
Σ-C₁₂-LABs	0,22	nc ^d	nc ^d	nc ^d	0,14	nc ^d	nc ^d	nc ^d	nc ^d	nc ^d	nc ^d	nc ^d	0,03	nc ^d	0,18	nc ^d	nc ^d
Σ-C₁₃-LABs	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e
Σ-C₁₄-LABs	0,08	0,05	0,09	0,08	0,11	0,03	0,06	0,09	0,03	nc ^f	0,07	nc ^f	0,07	nc ^f	0,05	0,07	0,18
Razões																	
% C₁₀/LABs totais	31,8	90,0	84,5	77,8	56,5	94,2	86,4	71,0	88,5	100,0	83,7	100,0	-	nc ^{a,b}	43,9	82,9	74,3
% C₁₁/LABs totais	nc ^c	nc ^c	nc ^c	nc ^c	26,53	nc ^c	nc ^c	nc ^c	nc ^c	nc ^c	nc ^c	nc ^c	-	nc ^{a,c}	nc ^c	nc ^c	nc ^c
% C₁₂/LABs totais	50,0	nc ^d	nc ^d	nc ^d	9,52	nc ^d	nc ^d	nc ^d	nc ^d	nc ^d	nc ^d	nc ^d	-	nc ^{a,d}	43,9	nc ^d	nc ^d
% C₁₃/LABs totais	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	nc ^e	-	nc ^{a,e}	nc ^e	nc ^e	nc ^e
% C₁₄/LABs totais	18,2	10,0	15,5	22,2	7,5	5,8	13,6	29,0	11,5	nc ^f	16,3	nc ^f	-	nc ^{a,f}	12,2	17,1	25,7
I/E (C₁₁-LABs)	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ¹	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	-	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}
I/E (C₁₂-LABs)	nc ³	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	nc ³	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	-	nc ^{3,4}	nc ³	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}

6.2.4 Esteroides

A soma dos esteróis fecais (coprostanol e epicoprostanol) em Potter Cove variou entre 0,03 e 0,11 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Figuras 27, Tabelas 10 e 11), com concentração média entre os pontos de $0,07 \pm 0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$, sendo que os esteróis fecais perfizeram no máximo 1,0% dos esteróis totais e apresentaram uma distribuição uniforme. As amostras coletadas nas proximidades da Ilha Ardley apresentaram os maiores valores encontrados para a região (0,12 e 0,19 $\mu\text{g.g}^{-1}$), enquanto as amostras coletadas na ilha Nelson apresentaram valores inferiores (0,02 e 0,03 $\mu\text{g.g}^{-1}$) (Figura 28).

As concentrações de esteróis totais (coprostanol, epicoprostanol, dehidrocolesterol, dehidrocolestanol, colesterol, colestanol, brassicasterol, brassicastanol, campesterol, campestanol, estigmasterol, estigmastanol, sitosterol, sitostanol e dinosterol) em Potter Cove variaram entre 3,60 e 10,64 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Figura 29), com concentração média entre os pontos de $5,14 \pm 2,10 \mu\text{g.g}^{-1}$, sendo que as maiores concentrações foram observadas nas regiões mais rasas e os principais esteróis observados foram o colesterol e o sitosterol. Os valores encontrados na Ilha Nelson (2,04 e 2,64 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e na Ilha Ardley (8,77 e 9,22 $\mu\text{g.g}^{-1}$) não diferiram muito dos observados em Potter Cove (Figura 30).

Através da ACP (Figura 31), foi possível observar que o eixo 1, o qual explicou 90,9% da variabilidade das amostras, está relacionado principalmente associado a fontes naturais de esteróis. A origem planctônica, indicada pela presença de dehidrocolesterol, dehidrocolestanol, colesterol, colestanol, brassicasterol, brassicastanol e dinosterol foi observada principalmente no ponto 1. Já as fontes associadas à presença de macroalgas, indicada por campesterol, campestanol, estigmasterol, estigmastanol, sitosterol e sitostanol, foi percebida nos pontos 2, 3, 10, 18 e 19. O eixo 2 explicou apenas 9,0%, e a presença de esteróis fecais não se mostrou significativa na separação entre os pontos.

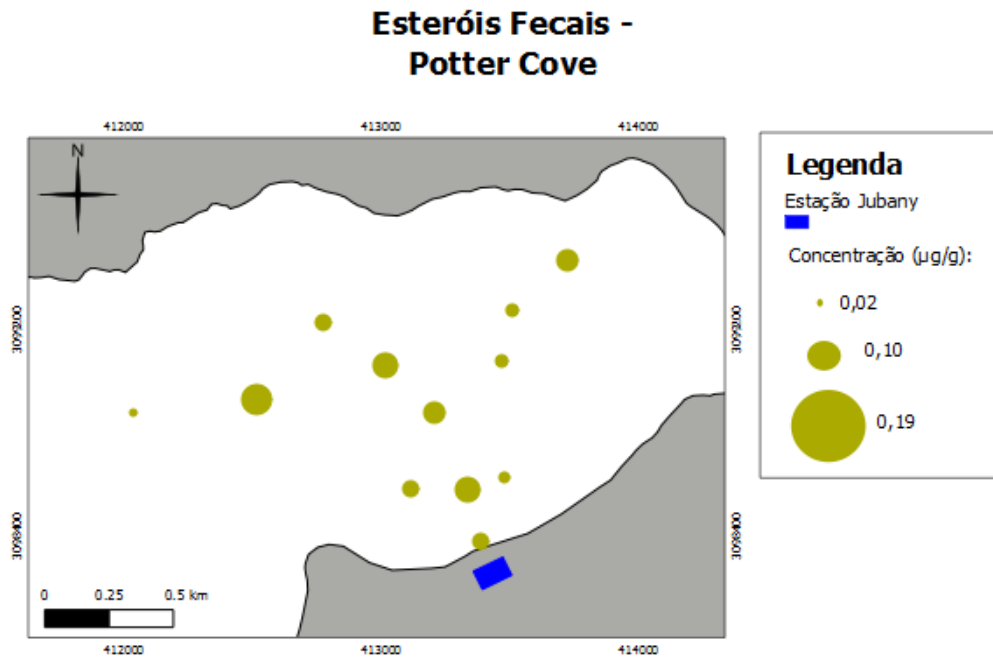


Figura 27 – Mapa de Potter Cove com as concentrações de esteróis fecais (coprostanol e epicoprostanol), em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

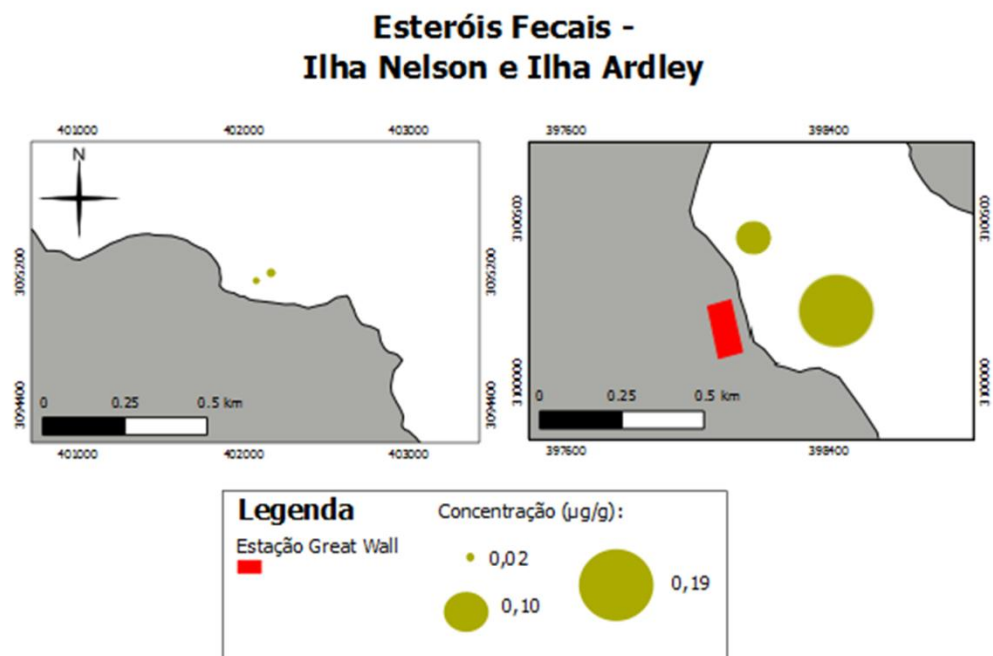


Figura 28 – Mapa das ilhas Nelson e Ardley com as concentrações de esteróis fecais (coprostanol e epicoprostanol), em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Esteróis Totais - Potter Cove

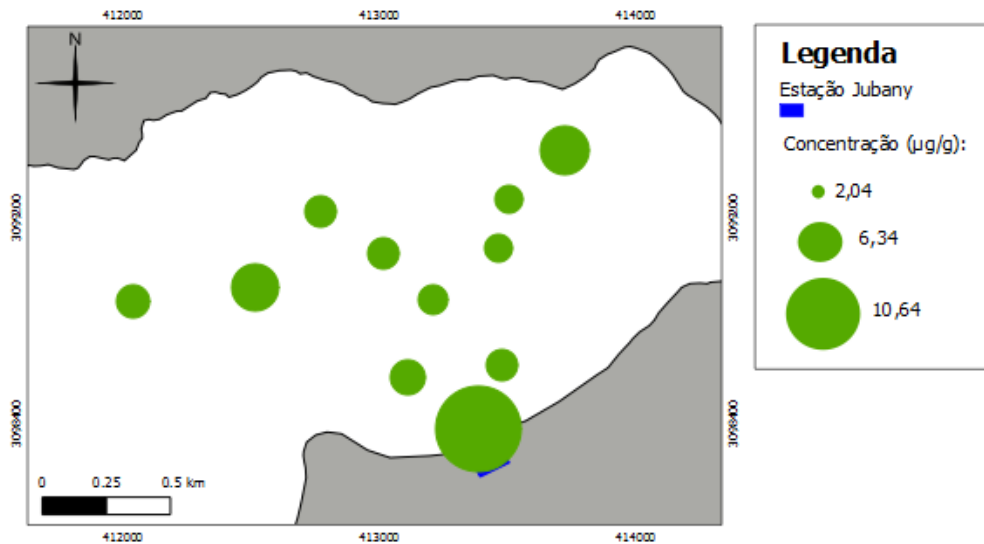


Figura 29 – Mapa de Potter Cove com as concentrações de esteróis totais, em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Esteróis Totais - Ilha Nelson e Ilha Ardley

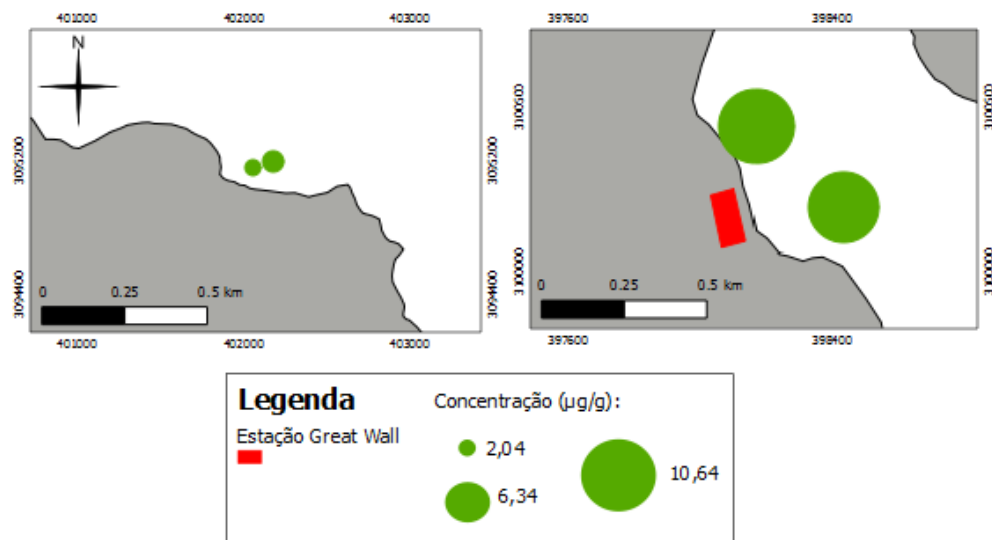


Figura 30 – Mapa das ilhas Nelson e Ardley com as concentrações de esteróis totais, em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Tabela 10 – Concentrações dos esteroides (em $\mu\text{g.g}^{-1}$).

Esteroides ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	1 2 3 4 5 7 8 9 10 12 13 14													Média Potter Cove	16 17		18 19	
	coprostanol	0,04	0,06	0,04	0,03	0,06	0,03	0,03	0,07	0,08	0,04	0,04	0,02	0,05	0,01	0,02	0,12	0,08
epicoprostanol	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,07	0,04	
coprostanona	0,23	0,10	0,09	0,11	0,10	0,12	0,10	0,54	0,29	0,15	0,15	0,07	0,17	0,10	0,12	0,30	0,23	
dehidrocolesterol	1,06	0,29	0,17	0,11	0,12	0,13	0,11	0,15	0,22	0,19	0,12	0,08	0,23	0,12	0,14	0,57	0,93	
dehidrocolestanol	0,10	0,16	0,06	0,06	0,07	0,05	0,06	0,07	0,11	0,10	0,07	0,05	0,08	0,03	0,03	0,17	0,34	
colestanona	0,05	0,03	0,04	0,10	0,09	0,05	0,09	0,19	0,14	0,03	0,13	0,04	0,08	0,05	0,06	0,06	0,23	
colesterol	4,65	1,10	0,62	1,12	0,69	0,60	0,90	0,99	1,14	1,74	1,18	1,67	1,37	0,41	0,88	2,34	1,59	
colestanol	0,30	0,46	0,23	0,23	0,28	0,22	0,25	0,27	0,37	0,48	0,31	0,24	0,30	0,11	0,13	0,69	0,78	
brassicasterol	0,88	0,78	0,34	0,32	0,33	0,37	0,29	0,30	0,68	0,58	0,33	0,21	0,45	0,57	0,38	0,70	0,48	
brassicastanol	0,16	0,47	0,17	0,19	0,23	0,19	0,21	0,24	0,36	0,32	0,25	0,15	0,25	0,09	0,09	0,38	0,58	
campesterol	0,44	0,24	0,22	0,21	0,26	0,27	0,26	0,26	0,26	0,39	0,27	0,25	0,28	0,11	0,11	0,62	0,66	
campestanol	0,06	0,19	0,08	0,15	0,14	0,10	0,06	0,17	0,16	0,19	0,08	0,12	0,13	0,05	0,00	0,20	0,33	
estigmasterol	0,17	0,33	0,15	0,14	0,12	0,15	0,10	0,11	0,23	0,21	0,13	0,10	0,16	0,06	0,09	0,16	0,14	
estigmastanol	0,21	0,14	0,11	0,08	0,09	0,11	0,09	0,19	0,14	0,13	0,11	0,08	0,12	0,03	0,04	0,22	0,13	
sitosterol	1,48	2,49	1,78	0,96	0,97	0,93	0,92	0,71	1,63	1,22	0,82	0,76	1,22	0,32	0,59	1,94	1,98	
sitostanol	0,92	0,36	0,24	0,21	0,24	0,22	0,20	0,19	0,26	0,32	0,20	0,21	0,30	0,05	0,06	0,36	0,83	
dinosterol	0,15	0,25	0,19	0,14	0,18	0,21	0,18	0,21	0,27	0,22	0,15	0,18	0,19	0,07	0,07	0,23	0,33	

Tabela 11 – Parâmetros e razões envolvendo esteroides, onde cop = coprostanol, col-a = colestanol, cop-ona = coprostanona, e col-ona = colestanona.

Parâmetros	1 2 3 4 5 7 8 9 10 12 13 14													Média Potter Cove	16 17		18 19	
	Esteróis Totais	10,64	7,35	4,42	3,96	3,80	3,60	3,68	3,95	5,94	6,17	4,08	4,13	5,14	2,04	2,64	8,77	9,22
Esteróis Fecais Totais	0,06	0,09	0,06	0,04	0,08	0,05	0,05	0,09	0,11	0,08	0,06	0,03	0,07	0,02	0,03	0,19	0,12	
Razões																		
cop/(cop+col-a)	0,12	0,12	0,15	0,12	0,18	0,12	0,11	0,21	0,18	0,08	0,11	0,08	-	0,08	0,13	0,15	0,09	
cop-ona/(cop-ona+col-ona)	0,82	0,77	0,69	0,52	0,53	0,71	0,53	0,74	0,67	0,83	0,54	0,64	-	0,67	0,67	0,83	0,50	
coprostanol/colesterol	0,01	0,05	0,06	0,03	0,09	0,05	0,03	0,07	0,07	0,02	0,03	0,01	-	0,02	0,02	0,05	0,05	
coprostanol/epicoprostanol	2,00	2,00	2,00	3,00	3,00	1,50	1,50	3,50	2,67	1,00	2,00	2,00	-	1,00	2,00	1,71	2,00	
% fecais / esteróis totais	0,56	1,22	1,36	1,01	2,11	1,39	1,36	2,28	1,85	1,30	1,47	0,73	-	0,98	1,14	2,17	1,30	

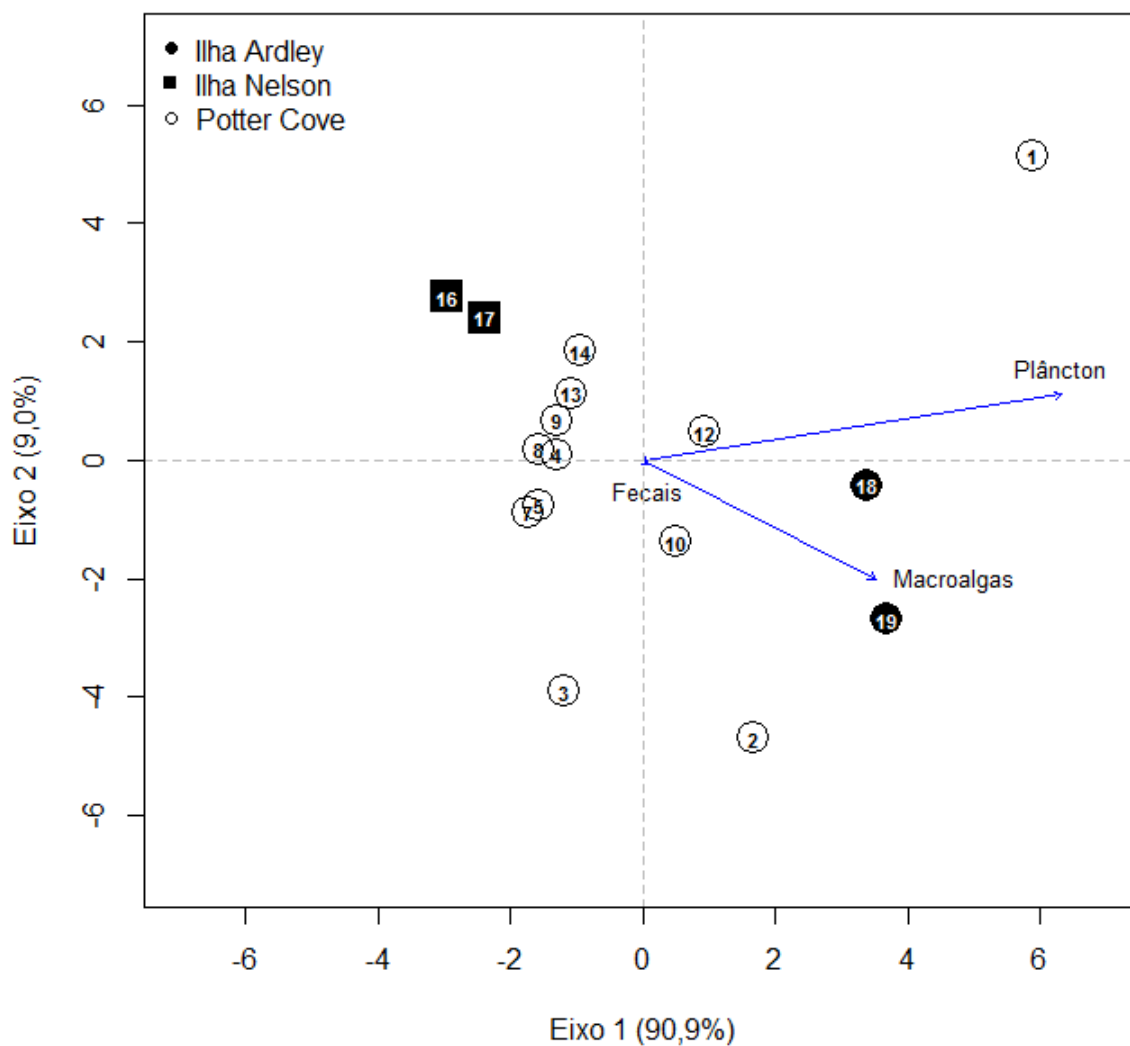


Figura 31 – Análise de Componentes Principais (ACP) dos pontos com base nas diferentes fontes dos esteróis.

As razões entre coprostanol e (coprostanol + colestanol) variaram entre 0,08 e 0,21, enquanto as razões entre coprostanol e colesterol variaram entre 0,01 e 0,09. As porcentagens de esteróis fecais sobre os totais variaram entre 0,56 e 2,28 %.

7 DISCUSSÃO

As principais fontes de contaminação do ambiente antártico são a queima de combustíveis, a incineração do lixo, o descarte de esgoto e derrames acidentais de óleo (BARBAGLI, 2008). Assim, para avaliar a influência da contaminação por combustíveis fósseis e derivados, foram analisados hidrocarbonetos de petróleo.

As concentrações de HAs totais encontram-se abaixo de $100 \mu\text{g.g}^{-1}$, valor estabelecido por Volkman *et al.* (1992) como limite indicativo para contaminação por petróleo em sedimentos marinhos. Esses valores, aliados aos de *n*-alcanos, encontram-se na mesma faixa observada nas proximidades de outras estações de pesquisa antárticas (Tabela 12), tais como a australiana Davis (GREEN & NICHOLS, 1995), a japonesa Sayowa (HARADA *et al.*, 1995), a brasileira Comandante Ferraz (MARTINS *et al.*, 2004; BÍCEGO *et al.*, 2009) e Presidente Frei (Chile), Bellingshausen (Rússia), Artigas (Uruguai) e Great Wall (China) (PRÉNDEZ *et al.*, 2011). Isso porque estes estudos, principalmente os relacionados à estação Davis e as localizadas na Península Fildes (PRÉNDEZ *et al.*, 2011), coletaram amostras de sedimentos próximos às praias. Assim, a hidrodinâmica estas regiões podem facilitar a dispersão de poluentes, apesar das estações serem maiores.

Se comparados aos verificados na estação britânica Signy (CRIPPS, 1992), os valores observados neste estudo encontram-se bem abaixo. Isso porque a baía Borge, onde está situada a estação, é coberta principalmente por siltes finos, os quais acumulam muitos compostos, e pelo fato de ser um local que sofre intervenções antrópicas desde 1907, devido às atividades de pesca baleeira.

Tabela 12 – Comparação entre concentrações de HAs totais e *n*-alcanos (*n*-alc) nas cercanias de diversas estações de pesquisa antártica.

Estação	Concentrações (em $\mu\text{g.g}^{-1}$)	Autor(es)
Signy (britânica)	<i>n</i> -alc = 44 – 1731	CRIPPS, 1992
Davis (australiana)	HAs = 0,26 – 9,04	GREEN & NICHOLS, 1995
Sayowa (japonesa)	<i>n</i> -alc = 0,16 – 12,2	HARADA <i>et al.</i> , 1995
Comandante Ferraz (brasileira)	HAs = 0,15 – 13,28	MARTINS <i>et al.</i> , 2004
Comandante Ferraz (brasileira)	<i>n</i> -alc = 0,10 – 5,50	BÍCEGO <i>et al.</i> , 2009
Presidente Frei (chilena), Bellingshausen (russa), Artigas (uruguaia), Great Wall (chinesa)	<i>n</i> -alc = 0,01 – 2,24	PRÉNDEZ <i>et al.</i> , 2011
Carlini (argentina)	<i>n</i> -alc = 0,03 – 0,41 HAs = 1,10 – 3,23	Este estudo
Ilha Nelson	<i>n</i> -alc = 0,01 HAs = 0,52 – 0,61	Este estudo
Ilha Ardley	<i>n</i> -alc = 0,15 – 0,21 HAs = 1,94 – 4,94	Este estudo

O único indício de contaminação por óleo foi a presença de MCNR nos pontos 9 e 19, mas com concentrações baixas, as quais não chegam a caracterizar uma contaminação crônica. Se analisarmos a razão MCNR/Alifáticos Resolvidos, a única amostra que ultrapassou o limite estabelecido por Readman *et al.* (2002), situa-se próximo à estação Great Wall (Tabela 13). Assim, em relação aos HAs, a região de Potter Cove pode ser considerada como pouco impactada pela introdução de petróleo.

Ainda em relação aos *n*-alcanos, foi observada uma predominância de compostos leves, menores que 27 carbonos, com picos em *n*-C₁₇ e *n*-C₁₉ e de cadeia carbônica ímpar, o que evidencia a fonte natural dos compostos e preferencialmente fitoplanctônica (VENKATESAN & KAPLAN, 1987; HARADA *et al.*, 1995). A predominância de compostos leves também foi observada em outros estudos na região antártica (GREEN *et al.*, 1992; GREEN & NICHOLS, 1995; MARTINS *et al.*, 2004) e foi associada à presença de microalgas e traços de óleos leves. Uma única amostra, # 9, apresentou predominância de compostos de maior massa molecular, os quais podem ser originados da deposição de detritos de

Tabela 13 – Razões utilizadas envolvendo HAs, com as suas faixas indicativas e seus significados.

Razões	Faixas	Significados	Autor(es)
MCNR/Alifáticos Resolvidos	> 4,0	presença de resíduos de petróleo	READMAN <i>et al.</i> , 2002
predominância ímpar/par	predominância de cadeias ímpares sem predominância	fontes naturais presença de petróleo e seus derivados	ABOUL-KASSIM & SIMONEIT, 1995
tamanho da cadeia	leves, menores que 27 carbonos, com picos em $n-C_{17}$ e $n-C_{19}$ compostos pesados, com até 37 carbonos	organismos fitoplanctônicos plantas superiores	BOURBONNIERE <i>et al.</i> 1997
pristano/fitano	$\approx 1,00$ 3,00 – 5,00	contaminação petrogênica ambientes não contaminados	WU <i>et al.</i> , 2001 MUNIZ <i>et al.</i> , 2006
pristano/ $n-C_{17}$ e fitano/ $n-C_{18}$	< 2,00 > 2,00	introdução recente introdução pretérita	CRIPPS, 1989

macroalgas, que por sua vez se assemelham estruturalmente mais às plantas superiores do que às microalgas. No entanto, como foi observada a presença de MCNR neste ponto e a série de n -alcanos está completa e sem predominância entre cadeias ímpares e pares, este material provavelmente é oriundo de óleo degradado.

Já em relação à razão ímpar/par, a maioria dos estudos (VENKATESAN & KAPLAN, 1987; GREEN *et al.*, 1992; HARADA *et al.*, 1995; MARTINS *et al.*, 2004) verificou uma predominância de cadeias pares ou ainda a não predominância entre uma ou outra, uma vez que na Antártica a distribuição destes compostos na biota marinha ainda não está bem explicada (MARTINS *et al.*, 2004). Neste estudo, a predominância de cadeias ímpares em mais de 60% das amostras

também pode estar relacionada à presença da floresta de macroalgas na porção externa da baía. No entanto, Edwards *et al.* (1998) também observaram a presença de cadeias longas e com predominância ímpar, mas como não foram encontrados outros indícios de fontes naturais, os autores relacionaram estes compostos à introdução de esgoto na região. Porém, como as concentrações de esteróis fecais são baixas, esta hipótese pode ser desconsiderada, no caso de Potter Cove.

As razões entre os alcanos isoprenoides não puderam ser calculadas, na maioria das amostras, devido às baixas concentrações destes compostos, especialmente do pristano. No entanto, todos os valores calculados para a razão entre os isoprenóides foram menores que 1,00, indicando a presença de contaminação por óleo (Tabela 14). E os menores valores do fitano em relação ao $n\text{-C}_{18}$, em alguns casos, podem indicar a presença de introdução recente de combustíveis. Mas, novamente em função dos baixos valores encontrados, qualquer inferência deve ser observada com cautela.

Tabela 14 – Comparação entre concentrações de HPAs totais nas cercanias de diversas estações de pesquisa antártica.

Estação	HPAs totais	Autor(es)
Signy (britânica)	14 – 280 ng.g ⁻¹	Cripps, 1992
Davis (australiana)	344 – 7270 ng.g ⁻¹	Green et al., 1992
Old Palmer (americana)	29 – 59478 ng.g ⁻¹	Kennicutt II <i>et al.</i> , 1992
McMurdo (americana)	360 – 13000 ng.g ⁻¹	Crockett & White, 2003
Comandante Ferraz (brasileira)	9,45 – 270,5 ng.g ⁻¹	Martins <i>et al.</i> , 2004
Carlini (argentina)	36 – 1908 ng.g ⁻¹	Curtosi et al., 2007
Mendel (tcheca)	1,4 – 205 ng.g ⁻¹	Klánova <i>et al.</i> , 2008
Comandante Ferraz (brasileira)	0,71 – 50 ng.g ⁻¹	Bícego <i>et al.</i> , 2009
Carlini (argentina)	42,2 – 1908,4 ng.g ⁻¹	Curtosi <i>et al.</i> , 2009
Comandante Ferraz (brasileira)	<6,0 – 454,9 ng.g ⁻¹	Martins <i>et al.</i> , 2010b
Great Wall (China)	0,54 – 228,2 ng.g ⁻¹	Préndez et al., 2011
Carlini (argentina)	12,05 – 210,02 ng.g ⁻¹	Este estudo
Ilha Ardley	7,33 – 13,64 ng.g ⁻¹	Este estudo
Ilha Nelson	15,32 – 33,79 ng.g ⁻¹	Este estudo

As concentrações de HPAs mantiveram-se abaixo de 400 ng.g^{-1} , valor indicado por Kennicutt II *et al.* (1991) como nível de base para os HPAs em regiões antárticas. Também estão abaixo do limite estabelecido por Notar *et al.* (2001), de 250 ng.g^{-1} , para regiões moderadamente poluídas. Estes valores mantiveram-se na mesma faixa encontrada nas proximidades de outras estações antárticas (Tabela 13), como a estação britânica Signy (CRIPPS, 1992), a estação brasileira Comandante Ferraz (MARTINS *et al.*, 2004; BÍCEGO *et al.*, 2009; MARTINS *et al.*, 2010b) e a estação tcheca Mendel (KLÁNOVÁ *et al.*, 2008), assim como o observado também em Potter Cove, em 2004 (CURTOSI *et al.*, 2007). Todas estas estações apresentam um tamanho relativamente próximo da estrutura da estação Carlini.

No entanto, os valores observados neste estudo encontram-se bem abaixo dos encontrados em estações antárticas maiores e mais antigas, como a australiana Davis (GREEN *et al.*, 1992) e as americanas McMurdo (CROCKETT & WHITE, 2003) e Palmer (KENNICUTT II *et al.*, 1992). Outro trabalho realizado em Potter Cove, em 2005 (CURTOSI *et al.*, 2009) também encontrou valores uma ordem de grandeza maior do que os apresentados neste estudo.

A maioria dos pontos apresentou predominância de compostos leves, principalmente o naftaleno, o bifenil e o fenantreno, ou alquilados, especialmente os derivados do naftaleno e do fenantreno, sendo que somente a amostra 9 apresentou predominância de HPAs de maior massa molecular. Outros autores (GREEN *et al.*, 1992; KENNICUTT II *et al.*, 1992; CURTOSI *et al.*, 2009) também observaram uma predominância de compostos leves, especialmente o naftaleno e o fenantreno, associando-os a fontes primordialmente petrogênicas, como vazamentos e derrames de óleo ligados ao tráfego de embarcações. Essa fonte é corroborada pelo fato do DFA (*Arctic Grade Diesel Fuel*), o principal combustível utilizado em operações antárticas, ser rico em HPAs leves e nos seus compostos alquilados (KENNICUTT II *et al.*, 1991). Já a amostra 9, que apresentou predomínio de compostos pesados, pode ter a sua fonte associada à queima de combustíveis fósseis e de biomassa vegetal (MARTINS *et al.*, 2010b), uma vez que na estação Carlini existe queima de combustíveis fósseis (CURTOSI *et al.*,

2007). Além disso, eles também podem estar refletindo a queima de matéria orgânica que acontecia na estação antes da instalação de incineradores.

Em função das baixas concentrações de HPAs associados a fontes naturais, pouco se pode afirmar sobre esta origem. O reteno não foi encontrado, uma vez que não existem fontes deste composto no continente antártico. Já o perileno manteve-se abaixo do encontrado ($16 - 200 \text{ ng.g}^{-1}$) por Venkatesan (1988) para sedimentos marinhos coletados no Estreito de Bransfield.

Para corroborar a origem dos HPAs, foram calculadas as diversas razões entre compostos de mesma massa molecular sugeridas por Yunker *et al.* (2002) (Tabela 15). Assim, estas razões, quando calculadas, também indicaram o predomínio de fontes petrogênicas. As duas amostras localizadas no centro da baía apresentaram valores distintos das demais amostras, sendo que os valores da amostra mais ao sul (# 5) indicou uma mistura entre fontes petrogênicas e pirolíticas. Já a amostra 9 apresentou valores indicativos de combustão de biomassa vegetal, corroborando a presença de compostos mais pesados. Nas amostras coletadas próximo à estação Great Wall também foi possível identificar fontes associadas ao aporte de esgoto através da razão entre os compostos fluoranteno e pireno.

Para avaliar a influência do descarte do esgoto em Potter Cove, foram analisados os esteróis fecais e o LABs. Os valores encontrados de LABs totais encontram-se abaixo dos encontrados nas proximidades da estação brasileira Comandante Ferraz (MARTINS *et al.*, 2002; MONTONE *et al.*, 2010; MARTINS *et al.*, 2012) e da estação australiana Davis (GREEN & NICHOLS, 1995) (Tabela 16). Esses baixos valores encontrados se devem provavelmente ao baixo aporte de marcadores e à etapa de sedimentação dos sólidos que é realizada na estação. Este tratamento primário acaba retirando uma parte dos LABs do material antes de ele ser descartado na baía (EGANHOUSE & SHERBLUM, 2001). Além disso, todos os valores encontrados neste estudo estão muito próximos aos limites de detecção do método. No entanto, como os limites estabelecidos para as cadeias com 11, 12 e 13 carbonos são maiores, esses compostos acabaram sendo consi-

derados como abaixo do limite e eliminados na tabela final, diminuindo o valor de LABs totais observados.

Tabela 15 – Razões utilizadas envolvendo HPAs, com as suas faixas indicativas e suas fontes correspondentes.

Razões	Faixas	Fontes
An/178	< 0,1	petrogênica
	0,1 – 0,2	múltiplas fontes
	> 0,2	pirolítica
Fl/Fl + Py	< 0,4	petrogênica
	0,4 – 0,5	combustão de combustíveis líquidos
	> 0,5	combustão de biomassa vegetal e carvão
BzA/228	< 0,2	petrogênica
	0,2 – 0,35	múltiplas fontes
	> 0,35	pirolítica
Ind/Ind + Bghi	< 0,2	petrogênica
	0,2 – 0,5	combustão de combustíveis líquidos
	> 0,5	combustão de biomassa vegetal e carvão
C ₀ -fen/ Σ(C ₀ +C ₁)-fen	< 0,4	petrogênica
	0,4 – 0,5	combustão de derivados do petróleo
	> 0,5	combustão de biomassa vegetal e carvão

Tabela 16 – Comparação entre concentrações de LABs totais nas cercanias de diversas estações de pesquisa antártica; * = próximo ao efluente.

Estação	LABs totais	Autor(es)
Davis (australiana)	9,4* ng.g ⁻¹	GREEN & NICHOLS, 1995
Comandante Ferraz (brasileira)	<0,60 – 4,14 ng.g ⁻¹ ; 11,8* ng.g ⁻¹	MARTINS <i>et al.</i> , 2002
Comandante Ferraz (brasileira)	4 – 35 ng.g ⁻¹	MONTONE <i>et al.</i> , 2010
Comandante Ferraz (brasileira)	42,5 – 46,5 ng.g ⁻¹	MARTINS <i>et al.</i> , 2012
Carlini (argentina)	0,26 – 1,67 ng.g ⁻¹	Este estudo
Ilha Ardley	<0,01 – 0,41 ng.g ⁻¹	Este estudo
Ilha Nelson	0,41 – 0,70 ng.g ⁻¹	Este estudo

Ainda em se tratando do LABs, Medeiros *et al.* (2005) verificaram que os principais detergentes comerciais contem em suas fórmulas principalmente os

compostos com cadeia carbônica de 11 e 12 carbonos, e Martins *et al.* (2010c) verificaram a predominância de cadeias entre 11 e 13 carbonos, o que não foi observado neste estudo. No entanto, as baixas concentrações de um modo geral e o fato do limite dos compostos com 10 e 14 carbonos ser menor podem ter mascarado a predominância entre os tamanhos de cadeia carbônica.

Por fim, devido à semelhança entre as distribuições de LABs e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, uma possível fonte destes compostos que não seja a estação são as embarcações que se abrigam em Potter Cove. Martins *et al.* (2010c) verificaram que LABs podem ser oriundos de óleo. Assim, eles poderiam estar mais associados ao combustível utilizado pelos navios que passam por esta região do que ao material fecal oriundo da estação.

As concentrações de coprostanol em Potter Cove mantiveram-se abaixo de $0,50 \mu\text{g.g}^{-1}$ e de $0,10 \mu\text{g.g}^{-1}$, limites estabelecidos por González-Oreja & Saiz-Salinas (1998) e Writer *et al.* (1995) para sedimentos não contaminados com esgoto. Os valores de esteróis fecais também estiveram abaixo do $0,19 \mu\text{g.g}^{-1}$, valor de *background* (ou nível de base) para esteróis fecais na região da Baía do Almirantado, uma enseada antártica sob influência de uma estação de pesquisa (MONTONE *et al.*, 2010). Assim, os valores de coprostanol e de esteróis fecais encontram-se na mesma faixa dos observados nas proximidades de outras estações de pesquisa antártica, como a estação australiana Davis (GREEN *et al.*, 1992; GREEN & NICHOLS, 1995), a estação americana McMurdo (EDWARDS *et al.*, 1998), a estação brasileira Comandante Ferraz (MARTINS *et al.*, 2002; MARTINS *et al.*, 2005; MONTONE *et al.*, 2010) e a estação britânica Rothera (HUGHES & THOMPSON, 2004) (Tabela 17).

No entanto, é importante ressaltar que se deve tomar cautela ao observar os dados referentes à estação McMurdo, uma estrutura que comporta mais de 1200 residentes. Os valores encontrados foram relativamente próximos aos observados em Potter Cove, no entanto, as amostras foram coletadas a aproximadamente 10 km de distância da estação, dentro de um fiorde. Assim, a distância a partir da estação americana deve ter diluído as concentrações de esteróis fecais que poderiam ser encontradas em áreas mais próximas à saída do

efluente. Ainda em comparação com outros estudos, a maioria dos autores observou que o ponto mais próximo dos emissários de esgoto apresentou concentrações significativamente maiores que os demais pontos, o que não foi percebido neste estudo, uma vez que o ponto mais próximo da saída de esgoto neste estudo está a 100 m da mesma.

Tabela 17 – Comparação entre concentrações de esteróis fecais (cop + epic) e coprostanol (cop) nas cercanias de diversas estações de pesquisa antártica, onde * = próximo ao efluente, e tr = concentrações traço.

Estação	Concentrações	Autor(es)
Davis (australiana)	cop = 0,07 – 1,28 $\mu\text{g.g}^{-1}$	Green <i>et al.</i> , 1992
Davis (australiana)	cop = tr – 0,44 $\mu\text{g.g}^{-1}$	Green & Nichols, 1995
McMurdo (americana)	cop + epic = tr - 0,199 $\mu\text{g.g}^{-1}$	Edwards <i>et al.</i> , 1998
Comandante Ferraz (brasileira)	cop + epic = 0,07 – 6,42* $\mu\text{g.g}^{-1}$	Martins <i>et al.</i> , 2002
Comandante Ferraz (brasileira)	cop + epic = 0,01 – 14,62* $\mu\text{g.g}^{-1}$	Martins <i>et al.</i> , 2005
Comandante Ferraz (brasileira)	cop + epic = 0,01 – 0,41 $\mu\text{g.g}^{-1}$	Montone <i>et al.</i> , 2010
Rothera (britânica)	cop = <0,001 – 0,85 $\mu\text{g.g}^{-1}$	Hughes & Thompson, 2004
Carlini (argentina)	cop = 0,02 – 0,08 $\mu\text{g.g}^{-1}$ cop + epic = 0,03 – 0,11 $\mu\text{g.g}^{-1}$	Este estudo
Ilha Nelson	cop = 0,01 – 0,02 $\mu\text{g.g}^{-1}$ cop + epic = 0,02 – 0,03 $\mu\text{g.g}^{-1}$	Este estudo
Ilha Ardley	cop = 0,08 – 0,12 $\mu\text{g.g}^{-1}$ cop + epic = 0,12 – 0,19 $\mu\text{g.g}^{-1}$	Este estudo

As concentrações de esteróis fecais obtidos na Ilha Nelson foram inferiores aos encontrados em Potter Cove, provavelmente devido ao fato de esta ser uma praia exposta e à conseqüente presença de grãos maiores, dificultando a concentração de compostos orgânicos. Já os valores obtidos na Ilha Ardley foram comparativamente mais altos. Estes valores podem ser explicados pela influência da estação de pesquisa Great Wall, que se situa próximo ao local amostrado. Esta estação chinesa está em funcionamento desde 1985 e pode comportar até 80 pesquisadores durante o verão. Assim como a estação Carlini, ela também possui sistema de tratamento de esgoto, o qual tem capacidade de tratar até 26 ton diárias (ADMINISTRAÇÃO ÁRTICA E ANTÁRTICA CHINESA) e que minimiza os

impactos da construção no ambiente marinho. No entanto, provavelmente devido à granulometria mais fina da região (areia muito fina), os pontos 18 e 19 apresentaram maiores concentrações de esteróis fecais.

As razões estabelecidas por Grimalt *et al.* (1990) mantiveram-se entre abaixo de 0,3, indicando sedimentos não contaminados por esgoto. As razões coprostanol/colesterol mantiveram-se abaixo de 0,2, indicando a presença de colesterol de fonte biogênica e ausência de contaminação por esgoto. Por fim, as concentrações de esteróis fecais representaram menos de 50%, indicando que este ambiente não está fortemente impactado pela presença de esgoto (Tabela 18). Assim, todas as razões utilizadas envolvendo esteróis fecais, aliadas às baixas concentrações de LABs, indicaram pouca influência de material fecal de origem antrópica e efluentes domésticos em Potter Cove.

Tabela 18 – Razões utilizadas envolvendo esteroides, com as suas faixas indicativas e suas fontes correspondentes.

Razões	Faixas	Fontes	Autor(es)
cop/(cop+col-a)	0,1 – 0,3	não contaminado	Grimalt <i>et al.</i> (1990)
	0,7 – 1,0	contaminado	
coprostanol/colesterol	< 1,0	colesterol biogênico	Fattore <i>et al.</i> , 1996;
	> 1,0	colesterol fecal	Mudge & Bebianno, 1997
% fecais/ esteróis totais	> 50%	ambiente fortemente impactado	Venkatesan & Kaplan, 1990

Dentre os esteróis de fontes naturais, os principais compostos observados foram o colesterol e o sitosterol, sendo que o primeiro foi observado principalmente no ponto 1. Normalmente, este composto é associado ao zooplâncton (VOLKMAN, 1986), mas que não parece ser o caso em Potter Cove, uma vez que as maiores concentrações ocorrem próximo à praia. Uma possível fonte da elevada concentração de colesterol na porção mais rasa de Potter Cove são os moluscos, também ricos em colesterol (JENG & HUH, 2004). Duas das três principais espécies da fauna de Potter Cove são moluscos (*Laternula elliptica* e *Nacella concinna*), e ambos são características de águas rasas (CURTOSI *et al.*, 2009).

Além destes moluscos, ao sul de Potter Cove, próximo à desembocadura do fiorde, há pequenas colônias de reprodução de petréis. Nessa mesma região passa um curso d'água, formado principalmente por águas de degelo (KLÖSER *et al.*, 1994), o qual pode ser responsável por carregar este material para a praia no interior da baía. Este aporte, rico em nutrientes, pode ser responsável por um pequeno enriquecimento orgânico nessa região mais costeira, podendo gerar florações de fitoplâncton, como de *Thalassiosira antarctica*, *Chaetoceros criophilum*, *Chaetoceros socialis*, *Licmophora* spp., *Gyrosigma* spp. e *Cocconeis* spp. (SCHLOSS & FERREYRA, 2002; TATIÁN *et al.*, 2004), e, conseqüentemente, de zooplâncton, o qual é rico em colesterol (VOLKMAN, 1986).

Já o sitosterol, principal esterol presente na maioria das amostras, pode ser oriundo de fragmentos de macroalgas, principalmente de *Desmarestia anceps*, *D. menziesii* e *Himantothallus grandifolius* (QUARTINO & ZAIXSO, 2008), que são carregados para dentro da baía por correntes marinhas (TATIÁN *et al.*, 2008; ATENCIO *et al.*, 2008).

Assim, apesar de nenhuma das classes de compostos estudadas indicarem contaminação, seja por óleo ou por esgoto, foi observado um mesmo padrão de distribuição espacial. Outros estudos realizados em regiões antárticas (CRIPPS, 1992; EDWARDS *et al.*, 1998; MARTINS *et al.*, 2004; BÍCEGO *et al.*, 2009) observaram que as maiores concentrações foram encontradas próximo às estações e às saídas de esgoto, formando um gradiente, como em Martins *et al.* (2005) onde foi encontrado indícios de contaminação por esgotos, determinado por esteróis fecais e indicadores microbiológicos, a até 50m da estação. No entanto, no presente estudo, as maiores concentrações foram encontradas no centro da baía, nos pontos 5 e 9.

No geral, os estudos anteriores amostraram logo abaixo ou muito próximo da saída do efluente, o que possibilitou o acúmulo dos compostos nesta região. Neste estudo, o material encontrado nas adjacências do efluente era formado principalmente por seixos e grânulos, o que impossibilitou a coleta. Desse modo, uma única amostra (#1) foi coletada nas proximidades do efluente, dificultando a

percepção de um gradiente de dispersão do esgoto. Além disso, esta tubulação pode ficar exposta durante a baixamar. Assim, a variação da maré permite que os sedimentos sejam lavados e que os marcadores se dispersem, antes de chegar ao ponto 1, local amostrado mais próximo do efluente. De qualquer forma, os baixos níveis observados mostraram a eficiência do processo de dispersão de poluentes, resultando na não contaminação da área situada nas cercanias da estação Carlini.

Esse acúmulo de compostos também ocorre devido à menor hidrodinâmica e às maiores profundidades (BEG *et al.*, 2003), os quais facilitam a deposição de sedimentos finos, que por sua vez permitem uma maior adsorção de compostos orgânicos. Além da granulometria, outro fator que pode estar influenciando essa distribuição dos compostos (com maiores valores nos pontos #5 e #9) é a presença de embarcações, especialmente em relação aos hidrocarbonetos. Nesta mesma área, de maiores profundidades, é frequente a ancoragem de embarcações que buscam refúgio durante tempestades, de navios de turismo e de barcos de apoio (MAC CORMACK, *comunicação pessoal*). Assim, essas embarcações contribuem para o aporte direto de hidrocarbonetos de petróleo.

No entanto, os dois pontos apresentam perfis distintos de marcadores. No ponto 5 foram encontrados maiores concentrações de *n*-alcanos de cadeia curta, de HPAs associados a fontes petrogênicas, especialmente os alquilados e de LABs. Já o ponto 9 apresentou *n*-alcanos de cadeia longa, presença de MCNR e de HPAs associados a fontes pirolíticas, e concentrações de esteróis totais levemente maiores.

Essa distinção de fontes pode ser devido à hidrodinâmica local. As águas da Baía Maxwell entram em Potter Cove pela margem norte e circulam no sentido ciclônico (KLÖSER *et al.*, 1994). Assim, os marcadores oriundos da floresta de macroalgas acumulam-se preferencialmente no ponto mais ao norte (#9). Além disso, o material orgânico que era queimado próximo à estação liberava partículas com HPAs de origem pirolítica, que devido ao transporte atmosférico, conseguiam ser transportadas a maiores distâncias. Já o ponto 5, localizado mais ao sul, está mais próximo da estação de pesquisa Carlini, recebendo antes, e em maiores concentrações, o material oriundo da estação.

8 CONCLUSÃO

A determinação de marcadores orgânicos geoquímicos nos sedimentos permitiu avaliar a origem da matéria orgânica em Potter Cove e a sua distribuição espacial. Além disso, permitiu avaliar se as atividades realizadas na estação de pesquisa Carlini estão de alguma forma impactando o ambiente.

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos indicaram que, de modo geral, Potter Cove não está sofrendo contaminação por petróleo. A determinação dos *n*-alcanos indicou que a principal fonte destes compostos é natural e preferencialmente fitoplanctônica, devido à predominância de cadeias curtas. Em um único ponto, # 9, foi observada a presença de resíduos de óleo degradado, a qual foi corroborada pelas razões envolvendo o isoprenoide.

Os valores de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos mantiveram-se abaixo do limite para regiões moderadamente poluídas. A maioria dos pontos apresentou predominância de compostos leves, oriundos provavelmente de atividades ligadas ao tráfego de embarcações. A amostra 9 foi novamente a única que apresentou predomínio de compostos pesados, indicando fontes pirolíticas, associado à queima de combustíveis fósseis e de biomassa vegetal.

A identificação de alquilbenzenos lineares indicou que quase todos os compostos encontram-se abaixo do limite de detecção do método. Assim, em função dos baixos valores encontrados, não foi possível avaliar taxas de degradação.

As concentrações de esteróis fecais encontram-se abaixo de limites indicativos de ambientes contaminados com esgoto, resultado corroborado pelas razões entre coprostanol, colestanol, colesterol e epicoprostanol. Dentre os esteróis naturais, os mais abundantes foram o colesterol e o sitosterol. O colesterol pode ser oriundo da fauna bentônica da região, assim como de um pequeno enriquecimento orgânico originária do aporte de fezes de aves na praia próxima à estação, a qual pode gerar florações de zooplâncton, ricos em colesterol. Já o sitosterol está associado à presença de detritos de macroalgas

existentes da desembocadura da baía.

De modo geral, todas as classes de compostos encontraram-se na mesma faixa ou abaixo do observado em outras estações de pesquisa antártica. No entanto, diferentemente do observado em outros estudos, as maiores concentrações foram encontradas no centro de Potter Cove. Este acúmulo se deve principalmente à batimetria e à hidrodinâmica locais, os quais favorecem o acúmulo de sedimentos, especialmente de menor granulometria, nesta porção central.

As amostras coletadas para servirem de referência local apresentaram comportamentos distintos. O material coletado na Ilha Nelson apresentou baixas concentrações de todos os compostos, especialmente aqueles ligados a atividades humanas. Isso se deve à distância de fontes potenciais e à maior granulometria, o que dificulta a retenção de compostos orgânicos. Já os sedimentos tomados nas proximidades da Ilha Ardley apresentaram concentrações comparáveis às de Potter Cove. As concentrações de esteróis fecais foram até superiores às observadas nas proximidades da estação argentina Carlini. Isso ocorre provavelmente devido à interferência das atividades ligadas à estação chinesa Great Wall, especialmente no que diz respeito a marcadores de esgoto. Assim, esta região não pode ser considerada como uma área de referência no ambiente antártico.

Os resultados deste estudo mostraram que a região de Potter Cove não pode ser considerada impactada por hidrocarbonetos do petróleo nem por esgoto em comparação com outras áreas antárticas, e que as principais fontes de matéria orgânica na região são naturais. Assim, embora não tenham sido observados indícios de poluição, estudos com malhas amostrais mais finas próximo à estação e no centro da baía auxiliariam no entendimento das regiões mais propícias ao acúmulo de poluentes. Ainda, a reativação da estação de tratamento biológico irá ajudar a prevenir a inserção de outros poluentes, como patógenos, que não foram abordados neste estudo.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUL-KASSIM, T. & SIMONEIT, B. Petroleum hydrocarbon fingerprinting and sediment transport assessed by molecular biomarker and multivariate statistical analyses in the Eastern Harbour of Alexandria, Egypt. **Marine Pollution Bulletin**, v. 30, n. 1, p. 63-73, 1995.

ADMINISTRAÇÃO ÁRTICA E ANTÁRTICA CHINESA:
<http://www.chinare.gov.cn/en/index.html?pid=stations&st=greatwall>. Acesso em 11/09/2012.

ATENCIO, A. G.; BERTOLIN, M. L.; LONGHI, L.; FERREYRA, G. A.; FERRARIO, M. E.; SCHLOSS, I. R. Spatial and temporal variability of chlorophyll-a and particulate organic matter in the sediments and the water column of Potter Cove (Antarctica). **Berichte zur Polar und Meeresforschung**, v. 571, p. 154-161, 2008.

BARBAGLI, R. Environmental contamination in Antarctic ecosystems. **The Science of the Total Environment**, v. 400, p. 212-226, 2008.

BEG, M. U.; SAEED, T.; AL-MUZAINI, S.; BEG, K. R.; AL-BAHLOUL, M. Distribution of petroleum hydrocarbon in sediment from coastal area receiving industrial effluents in Kuwait. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 54, n.1, p. 47-55, 2003.

BENLAHCEN, K.T.; CHAOUI, A.; BUDZINSKI, H.; BELLOCQ, J.; GARRIGUES, P. H. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, n. 5, p. 298-305, 1997.

BÍCEGO, M. C.; ZANARDI-LAMARDO, E.; TANIGUCHI, S.; MARTINS, C. C.; SILVA, D. A. M. DA; SASAKI, S. T.; ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R.; PAOLO, F. S.; WEBER, R. R.; MONTONE, R. C. Results from a 15-year study on hydrocarbon concentrations in water and sediment from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarctic Science**, v. 21, n. 3, p. 209-220, 2009.

BOULOUBASSI, I.; FILAUX, J.; SALIOT, A. Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea. **Marine pollution bulletin**, v. 42, n. 12, p. 1335-1246, 2001.

BOURBONNIERE, R. A.; TELFORD, S. L.; ZIOLKOWSKI, A.; LEE, J.; EVANS, M. S.; MEYERS, P. A. Biogeochemical marker profiles in cores of dated sediments from large North American lakes. In:

EGANHOUSE, R. P. *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*. American Chemical Society, 1997. p. 133 – 150.

BROWN, R. C. & WADE, T. L. Sedimentary coprostanol and hydrocarbon distribution adjacent to a sewage outfall. **Water Research**, v. 18, n. 5, p. 621-632, 1984.

BÜßER, C.; HAHN, S.; GLADBACH, A.; LORENZ, S.; NORDT, A.; QUILLFELDT, P.; SCHMOLL, T.; PETER, H.-U. A decade of fundamental ecological research on storm-petrels at the Tres Hermanos colony, Potter Peninsula, King George Island. **Berichte zur Polar und Meeresforschung**, v. 571, p. 168-175, 2008.

CHARRIAU, A.; BODINEAU, L.; OUDDANE, B.; FISCHER, J.-C. Polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in sediments of the Upper Scheldt River Basin: contamination levels and source apportionment. **Journal of environmental monitoring**, v. 11, n. 5, p. 1086-1093, 2009.

COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALL, M. Determination of Hydrocarbon Sources Using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. **Environmental Science & Technology**, v. 23, n. 7, p. 888-894, 1989.

COLOMBO, J. C.; BARREDA, A.; BILOS, C.; CAPPELLETTI, N.; MIGOYA, M. C.; SKORUPKA, C. Oil spill in the Rio de la Plata estuary, Argentina: 2-hydrocarbon disappearance rates in sediments and soils. **Environmental Pollution**, v. 134, n. 2, p.267-276, 2005.

CRIPPS, G. Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in the Antarctic. **Antarctic Science**, v. 1, n. 4, p. 307-312, 1989.

CRIPPS, G. C. The extent of hydrocarbon contamination in the marine environment from a research station in the Antarctic. **Marine Pollution Bulletin**, v. 25, p. 9-12, 1992.

CROCKETT, A B. & WHITE, G. J. Mapping sediment contamination and toxicity in Winter Quarters Bay, McMurdo Station, Antarctica. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 85, p. 257-275, 2003.

CURTOSI, A.; PELLETIER, E.; VODOPIVEZ, C. L.; MAC CORMACK, W. P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and surface marine sediment near Carlini Station (Antarctica). Role of permafrost as a low-permeability barrier. **The Science of Total Environment**, v. 383, p. 193-204, 2007.

CURTOSI, A.; PELLETIER, E.; VODOPIVEZ, C. L.; MAC CORMACK, W. P. Distribution of PAHs in the water column, sediments and biota of Potter Cove, South Shetland Islands, Antarctica. **Antarctic Science**, v. 21, p. 329-339, 2009.

CURTOSI, A.; PELLETIER, E.; VODOPIVEZ, C. L.; ST LOUIS, R.; MAC CORMACK, W. P. Presence and Distribution of Persistent Toxic Substances in Sediments and Marine Organisms of Potter Cove, Antarctica. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 59, n. 4, p. 582-592, 2010.

DUAN, Y. Organic geochemistry of recent marine sediments from the Nansha Sea, China. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 2-3, p. 159-167, 2000.

EDWARDS, D. D.; MCFETERS, G. A.; VENKATESAN, M. I. Distribution of *Clostridium perfringens* and fecal sterols in a benthic coastal marine environment influenced by the sewage outfall from McMurdo Station, Antarctica. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 64, n. 7, p. 2596-2600, 1998.

EGANHOUSE, R. P. & SHERBLOM, P. M. Anthropogenic organic contaminants in the effluent of a combined sewer overflow: impact on Boston Harbor. **Marine Environmental Research**, v. 51, p. 51-74, 2001.

ERMOLIN, E. & BUSSO, A. S. Interaction between permafrost and groundwater on Potter Peninsula, King George Island (Isla 25 de Mayo), Antarctic Peninsula region. **Berichte zur Polar und Meeresforschung**, v. 571, p. 31-38, 2008.

FATTORE, E.; BENFENATI, E.; MARELLI, R.; COOLS, E.; FANELLI, R. Sterols in sediment samples from Venice Lagoon, Italy. **Chemosphere**, v. 33, n. 12, p. 2383-239, 1996.

FOLK, R. & WARD, W. Brazos river bar: A study in the significance of grain size parameters. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 27, p. 3-27, 1957.

FUENTES, V. L.; SCHNACK-SCHIEL, S. B.; SCHLOSS, I. R.; ESNAL, G. G. Mesozooplankton of Potter Cove: Community composition and seasonal distribution in 2002 and 2003. **Berichte zur Polar und Meeresforschung**, v. 571, p. 75-84, 2008.

GREEN, G.; SKERRATT, J. H.; LEEMING, R.; NICHOLS, P. D. Hydrocarbon and coprostanol levels in seawater, sea-ice algae and sediments near Davis Station in Eastern Antarctica: A regional survey and preliminary results for a field fuel spill experiment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 25, p. 293-302, 1992.

GREEN, G. & NICHOLS, P. D. Hydrocarbons and sterols in marine sediments and soils at Davis Station, Antarctica: a survey for human-derived contaminants. **Antarctic Science**, v. 7, n. 2, p. 137-144, 1995.

GRIMALT, J O.; FERNÁNDEZ, P.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 3, 1990.

GONZÁLEZ-OREJA, J. A. & SAIZ-SALINAS, J. I. Short-term spatio-temporal changes in urban pollution by means of faecal sterols analysis. **Marine Pollution Bulletin**, v. 36, n. 11, p. 868-875, 1998.

Guide to Quality in Analytical Chemistry, CITAC/EURACHEM, 2002.

GUITART, C.; GARCÍA-FLOR, N.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. Occurrence and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal surface microlayer. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, n. 2, p. 186-194, 2007.

HAHN, S.; PETER, H.-U.; QUILLFELDT, P.; REINHARDT, K. Population estimates of the birds of Potter Peninsula. **Berichte zur Polar und Meeresforschung**, v. 299, p. 174-181, 1998.

HARADA, N.; HANDA, N.; FUKUCHI, M.; ISHIWATARI, R. Source of hydrocarbons in marine sediments in Lützow-Holm Bay, Antarctica. **Organic Geochemistry**, v. 23, n. 3, p. 229-237, 1995.

HARTMANN, P. C.; QUINN, J. G.; CAIMS, R. W.; KING, J. W. Depositional history of organic contaminants in Narragansett Bay, Rhode Island, USA. **Marine pollution bulletin**, v. 50, n. 4, p. 388-395, 2005.

HERNANDES, J. C. Distribuição de LABs, esteroides e cafeína no perfil sedimentar do Complexo Estuarino de Paranaguá (PR) por GC-EM. 136 p. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2009.

HUGHES, K. A. & THOMPSON A. Distribution of sewage pollution around a maritime Antarctic research station indicated by faecal coliforms, *Clostridium perfringens* and faecal sterol markers. **Environment Pollution**, vol. 127, p. 315–321, 2004.

JENG, W-L & HAN, B-C. Sedimentary coprostanol in Kaohsiung Harbour and the Tan-Shui Estuary, Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 28, n. 8, p.494-499, 1994.

JENG, W.-L. & HUH, G.-A. Lipids in suspended matter and sediments from the East China Sea Shelf. **Organic Geochemistry**, v. 35, p. 647-660, 2004.

KENNICUTT II, M. C.; SWEET, S. T.; FRASER, W. R.; STOCKTON, W. L.; CULVERT, M. Grounding of the *Bahia Paraiso* at Arthur Harbor, Antarctica. 1. Distribution and fate of oil spill related hydrocarbons. **Environmental Science and Technology**, v. 25, n. 3, 509-518, 1991.

KENNICUTT II, M. C.; MCDONALD, T. J.; DENOUX, G. J.; MCDONALD, S. J. Hydrocarbons contamination on the Antarctic Peninsula. I. Arthur Harbor – Subtidal sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 24, n. 10, p. 499-506, 1992.

KLÁNOVÁ, J.; MATYKIEWICZOVÁ, N.; MÁČKA, Z.; PROŠEK, P.; LÁSKA, K.; KLÁN, P. Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica. **Environmental Pollution**, v. 152, p. 416-423, 2008.

KLÖSER, H.; FERREYRA, G.; SCHLOSS, I.; MERCURI, G.; LATURNUS, F.; CURTOSI, A. Hydrography of Potter Cove, a small fjord-like inlet on King George Island (South Shetlands). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 38, p. 523-537, 1994.

LAUREILLARD, J.; PINTURIER, L.; FILLAUX, J.; SALIOT, A. Organic geochemistry of marine sediments of the Subantarctic Indian Ocean sector: Lipid classes—sources and fate. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 44, n. 5, p. 1085-1108, 1997.

LOURENÇO, R. A. Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos, Esteróis e Alquenonas. 101 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

MARTINS, C. C. Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica. 116 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MARTINS, C. C.; VENKATESAN, M. I.; MONTONE, R. C. Sterols and linear alkylbenzenes in marine sediments from Admiralty Bay, King George Island, South Shetland Islands. **Antarctic Science**, v. 14, p. 244-252, 2002.

MARTINS, C. C.; BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; MONTONE, R. S. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarctic Science**, v. 16, n. 2, p. 117-122, 2004.

MARTINS, C. C. Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente , SP : um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. 237 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MARTINS, C. C.; MONTONE, R. C.; GAMBA, R. C.; PELLIZARI, V. H. Sterols and fecal indicator microorganisms in sediments from Admiralty Bay, Antarctica. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 53, p. 1-12, 2005.

MARTINS, C. C.; MAHIQUES, M. M.; BÍCEGO, M. C.; FUKUMOTO, M. M.; MONTONE, R. C. Comparison between anthropogenic hydrocarbons and magnetic susceptibility in sediment cores from the Santos Estuary, Brazil. **Marine pollution bulletin**, v. 54, n. 2, p. 240-246, 2007.

MARTINS, C. C.; BRAUN, J. F.; SEYFFERT, B. H.; MACHADO, E. C.; FILLMANN, G. Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary (Paranaguá estuarine system, Brazil). **Marine pollution bulletin**, v. 60, p. 2137-2143, 2010a.

MARTINS, C. C.; BÍCEGO, M. C.; ROSE, N. L.; TANIGUCHI, S.; LOURENÇO, R. A.; FIGUEIRA, R. C. L.; MAHIQUES, M. M.; MONTONE, R. C. Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and spheroidal carbonaceous particles (SCPs) in marine sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Environmental Pollution**, v. 158, n 1, p. 192-200, 2010b.

MARTINS, C. C.; BÍCEGO, M. C.; MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G.; MONTONE, R. C. Depositional history of sedimentary linear alkylbenzenes (LABs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil). **Environmental Pollution**, v. 158, n. 11, p. 3355-3364, 2010c.

MARTINS, C. C.; AGUIAR, S. N.; BÍCEGO, M. C.; MONTONE, R. C. Sewage organic markers in surface sediments around the Brazilian Antarctic station: Results from the 2009/10 austral summer and historical tendencies. **Marine Pollution Bulletin**, 2012.

MAYER, M. Zur Ökologie der Benthos-Foraminiferen der Potter Cove (King George Island, Antarktis). **Berichte zur Polar und Meeresforschung**, v. 353, p. 1-140, 2000.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C.; CASTELAO, R. M.; ROSSO, C. D.; FILLMANN, G.; ZAMBONI, A. J. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment International**, v. 31, p. 77-87, 2005.

MERCURI, G.; IKEN, K.; LEDESMA, B.; DUBOIS, R. On the distribution patterns and density of the antarctic infaunal bivalve *Laternula elliptica* in Potter Cove, King George Island, Antarctica. **Berichte zur Polar und Meeresforschung**, v. 299, p. 137-143, 1998.

MONTONE, R.C.; C.C. MARTINS, M.C. BÍCEGO, S. TANIGUCHI, D. A. M. SILVA, L.S. CAMPOS, R.R. WEBER, R. R. Distribution of sewage input in marine sediments around a maritime Antarctic research station indicated by molecular geochemical indicators. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 4665-4671, 2010.

MUDGE, S. M. & BEBIANNO, M. J. Sewage contamination following an accidental spillage in the Ria Formosa, Portugal. **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, n. 3, p. 163-170, 1997.

MUDGE, S. M. & LINTERN, D. G. Comparison of sterol biomarkers for sewage with other measures in Victoria Harbour, B. C., Canada. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 48, n. 1, p. 27-38, 1999.

MUDGE, S. M.; BEBIANNO, M. J.; EAST, J. A.; BARREIRA, L. A. Sterols in the Ria Formosa lagoon, Portugal. **Water Research**, v. 33, n. 4, p. 1038-1048, 1999.

MUNIZ, P.; PIRES-VANIN, A. M. S.; MARTINS, C. C.; MONTONE, R. C.; BÍCEGO, M. C. Trace metals and organic compounds in the benthic environment of a subtropical embayment (Ubatuba Bay, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 9, p. 1098-1105, 2006.

NOTAR, M.; LESKOVSEK, H.; FAGANELI, J. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 1, p. 36-44, 2001.

OLIVEIRA, L. M.; MENDONÇA, E. DE S.; JHAM, G.; SCHAEFER, C. E. G. R.; SILVA, I. R.; ALBUQUERQUE, M. A. Hidrocarbonetos em solos e sedimentos do entorno da Estação Antártica Brasileira Comandante Ferraz. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 1, p. 144-156, 2007.

OREN, A.; AIZENSHTAT, Z.; CHEFETZ, B. Persistent organic pollutants and sedimentary organic matter properties: a case study in the Kishon River, Israel. **Environmental pollution**, v. 141, n. 2, p. 265-274, 2006.

OU, S.; ZHENG, J.; ZHENG, J.; RICHARDSON, B. J.; LAM, P. K. S. Petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surficial sediments of Xiamen Harbour and Yuan Dan Lake, China. **Chemosphere**, v. 56, n. 2, p. 107-112, 2004.

PRÉNDEZ, M.; BARRA, C.; TOLEDO, C.; RICHTER, P. Alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in marine surficial sediment near Antarctic stations at Fildes Peninsula, King George Island. **Antarctic Science**, v.23, n. 6, p. 578-588, 2011.

PROTOCOLO AO TRATADO ANTÁRTICO SOBRE PROTEÇÃO AO MEIO AMBIENTE, 1998.

QUARTINO, M. L. & ZAIXSO, A. L. B. Summer macroalgal biomass in Potter Cove, South Shetland Islands, Antarctica: its production and flux to the ecosystem. **Polar Biology**, v. 31, n. 3, p. 281-294, 2008.

RAMDOHR, S.; PLÖTZ, J.; BORNEMANN, H.; ENGELSCHALK, C.; THIERY, J.; EISERT, R. Studies On the lipoproteins of the Southern elephant seal (*Mirounga leonina*) during the breeding season at King George Island. **Berichte zur Polar und Meeresforschung**, v. 299, p. 243-248, 1998.

READMAN, J. W.; PRESTON, M. R.; MANTOURA, R. F. C. An integrated technique to quantify sewage, oil and PAH pollution in estuarine and coastal environments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 17, p. 298-308, 1986.

READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J. P.; CATINNI, C.; MEE, L. D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine pollution bulletin**, v. 44, n. 1, p. 48-62, 2002.

ROESE, M. & DRABBLE, M. Wind-driven circulation in Potter Cove. **Berichte zur Polar und Meeresforschung**, v. 299, p. 40-46, 1998.

SAMANTA, S. K.; SINGH, O. V.; JAIN, R. K. Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. **Trends in Biotechnology**, v. 20, n. 6, p. 243-248, 2002.

SCARLETT, A.; GALLOWAY, T. S.; ROWLAND, S. J. Chronic Toxicity of Unresolved Complex Mixtures (UCM) of Hydrocarbons in Marine Sediments. **Journal of Soils Sediments**, v. 7, n. 4, p. 200-206, 2007.

SCHLOSS, I. R.; FERREYRA, G. A.; MERCURI, G.; KOWALKE, J. Particle flux in an Antarctic shallow coastal environment: a sediment trap study. **Scientia Marina**, v. 63, supl.1, p. 99-111, 1999.

SCHLOSS, I. R. & FERREYRA, G. A. Primary production, light and vertical mixing in Potter Cove, a shallow bay in the maritime Antarctic. **Polar Biology**, v. 25, n. 1, 41-48, 2002.

SILLIMAN, J. & SCHELSKE, C. Saturated hydrocarbons in the sediments of Lake Apopka, Florida. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 2, p. 253-260, 2003.

SILLIMAN, J. E.; MEYERS P. A.; EADIE, B. J. Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 5-7, p. 1737-1744, 1998.

TAROZO, R.; FRENA, M.; MADUREIRA, L. A. S. Geochemical markers as a tool to assess sedimentary organic matter sources of the Laguna Estuarine System, South Brazil: aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 12, p. 2308-2318, 2010.

TATIÁN, M.; SAHADE, R.; MERCURI, G.; FUENTES, V. L.; ANTACLI, J. C.; STELLFELDT, A.; ESNAL, G. B. Feeding ecology of benthic-feeders at Potter Cove, an Antarctic coastal ecosystem. **Polar Biology**, v. 31, n. 4, p. 509-517, 2008.

TATIÁN, M.; SAHADE, R.; ESNAL, G. B. Diet components in the food of Antarctic ascidians living at low levels of primary production. **Antarctic Science**, v. 16, n. 2, p. 123-128, 2004.

TIN, T.; FLEMING, Z. L.; HUGHES, K. A.; AINLEY, D. G.; CONVEY, P.; MORENO, C. A.; PFEIFFER, S.; SCOTT, J.; SNAPE, I. Review: Impacts of local human activities on the Antarctic environment. **Antarctic Science**, v. 21, p. 3-33, 2008.

TOLOSA, I.; MESA-ALBERNAS, M.; ALONSO-HERNANDEZ, C. M. Inputs and sources of hydrocarbons in sediments from Cienfuegos bay, Cuba. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 11, p. 1624-1634, 2009.

TRATADO ANTÁRTICO, 1959

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments - Reference methods for marine pollution studies, n. 20, 78 p., 1992.

USEPA. Method 3540. Soxhlet Extraction. CD-ROM. Revision 3, 1996, 1-8.

USEPA. Method 3640. Gel-Permeation Clean up. CD-ROM. Revision 1, 1994, 2-24.

VEIT-KÖHLER, G. AWI Germany, 2008.

VEIT-KÖHLER, G. Meiofauna study in the Potter Cove – Sediment situation and resource availability for small crustaceans (Copepoda and Peracarida). **Berichte zur Polar und Meeresforschung**, v. 299, p. 132-136, 1998.

VENKATESAN M. I., RUTH, E.; KAPLAN, I. R. Coprostanol in antarctic marine sediments: a biomarker for marine mammals and not human pollution. **Marine Pollution Bulletin**, v. 17, n. 12, p. 554-557, 1986.

VENKATESAN, M. I. & KAPLAN, I. R. The lipid geochemistry of antarctic marine sediments: Bransfield Strait. **Marine Chemistry**, v. 21, p. 347-375, 1987.

VENKATESAN, M. I. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments - a Review. **Marine Chemistry**, v. 25, n. 2845, p. 1-27, 1988.

VENKATESAN, M. I. & SANTIAGO, C. A. Sterols in ocean sediments: novel tracers to examine habitats of cetaceans, pinnipeds, penguins and humans. **Marine Biology**, v. 102, p. 431-437, 1989.

VENKATESAN, M. & KAPLAN, I. Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica basin, southern California. **Environmental Science & Technology**, v. 24, n. 2, p. 208-214, 1990.

VENKATESAN, M. I.; MERINO, O.; BAEK, J.; NORTHRUP, T.; SHENG, Y.; SHISKO, J. Trace organic contaminants and their sources in surface sediments of Santa Monica Bay, California, USA. **Marine Environmental Research**, v. 69, n. 5, p. 350-362, 2010.

VENTURINI, N.; MUNIZ, P.; BÍCEGO, M. C.; MARTINS, C. C.; TOMMASI, L. R. Petroleum contamination impact on macrobenthic communities under the influence of an oil refinery: Integrating chemical and biological multivariate data. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 78, n. 3, p. 457-467, 2008.

VODOPIVEZ, C.; MAC CORMACK, W. P.; VILLAAMIL, E.; CURTOSI, A.; PELLETIER, E.; SMICHOWSKI, P. Evidence of pollution with hydrocarbons and heavy metals in the surrounding of Carlini Station. **Berichte zur Polar und Meeresforschung**, v. 571, p. 357-364, 2008.

VOLKMAN, J. K.; JOHNS, R. B.; GILLAN, F. T.; PERRY, G. J.; BAVOR JR, H. J. Microbial lipids of an intertidal sediment – I. Fatty acids and hydrocarbons. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, p. 1133-1143, 1980.

VOLKMAN, J. K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry**, v. 9, n. 2, p. 83-99, 1986.

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, D. G.; NEILL, G. P.; BAVOR, H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The science of the total environment**, v. 112, n. 2-3, p. 203-219, 1992.

VOLKMAN, J. K. Sterols in microorganisms. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 06, n. 5, p. 495-506, 2003.

VOLKMAN, J. Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. **Organic Geochemistry**, v. 36, n. 2, p. 139-159, 2005.

VOLKMAN, J. K. Lipid markers for marine organic matter. **The Handbook of Environmental Chemistry**, v. 2, p. 27-70, 2006.

WANG, Z.; YANG, C.; KELLY-HOOPER, F.; HOLLEBONE, B. P.; PENG, X.; BROWN, C. E.; LANDRIault, M.; SUN, J.; YANG, Z. Forensic differentiation of biogenic organic compounds from petroleum hydrocarbons in biogenic and petrogenic compounds cross-contaminated soils and sediments. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 1174-1191, 2009.

WIENCKE, C.; FERREYRA, G. A.; ABELE, D.; MARENSSI, S. The Antarctic ecosystem of Potter Cove, King-George Island (Isla 25 de Mayo): Synopsis of research performed 1999-2006 at the Dallmann Laboratory and Carlini Station. **Berichte zur Polar und Meeresforschung**, v. 571, 411 p., 2008.

WRITER, J. H.; LEENHEER, J. A.; BARBER, L. B.; AMY, G. L.; CHAPRA, S. C. Sewage contamination in the upper Mississippi River as measured by the fecal sterol, coprostanol. **Water Research**, v. 29, n. 6, p. 1427-1436, 1995.

WU, Y.; ZHANG, J.; MI, T.-Z.; LI, B. Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea. **Marine Chemistry**, v. 76, n. 1-2, p. 1-15, 2001.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489-515, 2002.

YUNKER, M. B. & MACDONALD, R. W. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 10, p. 1429-1454, 2003.