

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LIZIANE MARCELLA MICHELOTTI CESCHIM

**ESTUDO DAS VARIAÇÕES TEMPORAIS NO APORTE DE MATÉRIA ORGÂNICA
SEDIMENTAR DAS ILHAS DECEPTION E PINGÜIM, PENÍNSULA ANTÁRTICA:
UMA APLICAÇÃO DOS ESTERÓIS COMO MARCADORES DE PROCESSOS
GEOQUÍMICOS**

PONTAL DO PARANÁ

2010

C421 Ceschim, Liziane Marcella Michelotti, 1983-
Estudo das variações temporais no aporte de matéria orgânica sedimentar das Ilhas Deception e Pingüim, Península Antártica: uma aplicação dos esteróis como marcadores de processos geoquímicos / Liziane Marcella Michelotti Ceschim. - Pontal do Paraná, 2010.
117 f.: il. (algumas color.); 29 cm.

Orientador: Prof. Dr. Cesar de Castro Martins.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

1. Oceanografia química. 2. Sedimentos marinhos. 3. Esteróis.
4. Matéria orgânica - Antártica. I. Título. II. Cesar de Castro Martins.
III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 551.4601

LIZIANE MARCELLA MICHELOTTI CESCHIM

**Estudo das variações temporais no aporte de matéria orgânica sedimentar das
Ilhas Deception e Pingüim, Península Antártica: uma aplicação dos esteróis
como marcadores de processos geoquímicos**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Área de Concentração em Biogeoquímica e Poluição Marinha, Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof^o Dr. César de Castro Martins

PONTAL DO PARANÁ

2010

Dedico este trabalho aos meus pais,
que sempre acreditaram nos meus sonhos!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, pura e simplesmente pelo dom da vida e também por me dar, todos os dias, a oportunidade de ter sempre as melhores pessoas ao meu lado.

Em especial, agradeço à minha família: meus pais Luiz Henrique e Maria Luiza, minhas irmãs Livia, Luiza (obrigada pelo computador nos momentos de desespero) e Luani, Leandro e Matheus, por sempre terem me apoiado na minha decisão de estudar o mar, por sempre me incentivarem a ir além, por serem responsáveis por tudo que eu sou, pela torcida, cuidado, carinho, apoio e, principalmente, incondicional amor.

À minha segunda família: S. Tito, D. Louri, Juliano, Andressa, Gabriel e Filipe agradeço por todo o carinho e amor com que sempre me acolheram...pelos divertidos finais de semana e constante preocupação com o meu bem estar.

Ao amor da minha vida e noivo, André: faltam palavras para lhe agradecer por tudo. Mas vou tentar...primeiramente obrigada pelo maravilhoso convívio diário em Pontal neste período do mestrado, por ter se disposto a se aventurar comigo pelo vasto mundo da ciência, pela dedicação, companheirismo, paciência, carinho, cumplicidade, cuidados, ajuda e por todo seu amor. *Eu te amo muito!*

Ao meu orientador, Prof^o Dr. César de Castro Martins, agradeço muito por ter depositado em mim a confiança para fazer parte do LaGPoM, por acreditar no meu trabalho, por ter me apresentado ao mundo da geoquímica orgânica marinha e Antártico, pelas inúmeras oportunidades oferecidas, pelas ajudas, ensinamentos, dedicação, além das preciosas e atenciosas correções dos meus trabalhos. Acredito que eu não poderia ter um orientador mais dedicado e atencioso.

Aos professores Renato Neto e Marcelo Lamour por aceitarem fazer parte da banca de avaliação deste trabalho e pelas preciosas contribuições a este.

Ao Laboratório de Química Orgânica Marinha do IOUSP, especialmente a Dra. Satie Taniguchi e a Profa. Dra. Rosalinda Montone pelas análises cromatográficas e por cederem os padrões *surrogates* e ao Felipe Sales de Freitas pela injeção das amostras no GC-FID.

Ao Laboratório de Biogeoquímica Marinha do CEM/UFPR pela disponibilização do espaço e equipamentos para as determinações de fósforo total, clorofila-*a* e feoftina. Em especial à Profa. Dra. Eunice Machado pela acolhida e carinho e Liciane pelas conversas e ensinamentos.

Ao Laboratório de Oceanografia Geológica do CEM/UFPR pela disponibilização do espaço e equipamentos para a realização das análises granulométricas. Em especial, ao Prof^o Dr. Marcelo Lamour pelas conversas e acolhida em seu laboratório, ao Prof^o Dr. Carlos Soares pela paciência ao olhar cuidadosamente os resultados das análises granulométricas, a Técnica Ghisi pelos ensinamentos e auxílio no laboratório e, também, a Rafaela Zem, pelo imenso socorro no momento de desespero devido às análises, por me ajudar a refazê-las e por todas as discussões e contribuições na interpretação dos resultados.

As meninas do LaGPoM, Andressa (Dessa), Edna (Di), Mariana (Mari), Sabrina (Sá) e Tatiane (Tatilyne) (em ordem alfabética para não causar briga). Filhinas queridas, obrigada por todos os momentos compartilhados, sejam eles de alegrias, bagunças, risadas, encontros semanais descontraídos e até mesmo desespero! Saibam que vocês fizeram toda a diferença, pois tornaram muito mais fácil e divertida minha re-adaptação à Pontal.

Aos meninos, Glauco e Rodrigo...vocês foram uma verdadeira conquista neste mestrado! Obrigada pela inestimável amizade, pelo carinho, intenso convívio e momentos de alegria. Saibam que vocês também fizeram toda a diferença em Pontal! Ah, e Rodrigo, obrigada pelo abstract!

A todo pessoal dos jantares física/química (Andressa, Edna, Glauco, Magrão, Mari, Marília, Rodrigo, Sabrina, Tati e Thaís) e agregados (Hugo, Boca e Decko) por garantirem a diversão semanal. Obrigada mesmo pelos momentos de descontração, boas comidas, boas risadas e toda falação!

Ao Felipe Sales de Freitas, Fe, por ter sido meu primeiro companheiro de LaGPoM. Obrigada por toda ajuda, ensinamentos, hospedagem em São Paulo, socorro quando alguma coisa não dava certo no laboratório e pela sua maravilhosa amizade e cumplicidade!

Ao Leonardo Sandrini Neto, por todos os socorros na parte estatística e ensinamentos no "R", com certeza eu não conseguiria fazer nada disso sem a sua ajuda.

Às minhas eternas amigas e maninhas, Chay, Fer, Gaby, Juzinha e Márcela). Tenho certeza que nem mesmo a distância é capaz de minimizar nossa amizade, pois mesmo de longe vocês sempre me apoiaram e me ajudaram muito. Obrigada pelos rápidos encontros de final de semana, pelos emails trocados, ligações e pensamentos positivos, que fazem com que eu carregue vocês sempre comigo.

Ao Marama e Pâmella pelo divertido ano que moramos juntos...muito obrigada por todos os momentos e pela sempre presente amizade!

Aos demais amigos que ainda não foram citados: Paula, Luana, Tami, Alexandre, Cíntia, Luiz, Carol Mello, Tiago, Camila Rosso, Vader, Tice, Birigui, Marcelo, Carol (Silva), Natália (Lia),

Mari Tramujas, Camila Menna, Allan, Fabian, Byanka e Nati, obrigada pela amizade e por todo carinho e ajuda em diferentes momentos.

A todos os professores e funcionários do CEM, pelos ensinamentos e por sempre fazer tudo que estava ao seu alcance para ajudar.

À bibliotecária Mari pelas atenciosas correções das referências bibliográficas.

Por fim, e não menos importante, ao CNPq pela Bolsa de Desenvolvimento Tecnológico (DTI), (574018/2008-5), através do “Instituto Nacional em Ciência e Tecnologia Antártico de Pesquisas Ambientais (INCT-APA)” e pelo auxílio financeiro através do projeto temático “Geoquímica de Esteróis em Sedimentos Recentes das Ilhas Shetlands do Sul, Península Antártica: origens, degradação e respostas a alterações ambientais locais” (550014/2007-1).

RESUMO

O interesse em se estudar a região Antártica advém do fato desta ser considerada a área mais preservada do planeta, fato importante especialmente nos estudos biogeoquímicos da matéria orgânica (MO). Neste estudo foram analisados 17 diferentes esteróides (15 esteróis e 2 cetonas) devido a características como a especificidade em relação à sua origem e resistência à degradação microbiana, atuando como eficientes marcadores moleculares de processos naturais. O principal objetivo deste estudo é avaliar a distribuição vertical de esteróis em testemunhos de sedimento de regiões antárticas sujeitas a alterações ambientais pontuais e temporais causadas por atividade vulcânica (Ilha Deception) e introdução de material ornitogênico (Ilha Pingüim). Os testemunhos de sedimento foram coletados durante o verão austral de 2007/08, sendo 2 deles nas imediações da Ilha Pingüim e outros 2 na Ilha Deception. Estes foram seccionados a cada 1 cm e os esteróides determinados por cromatografia gasosa com detecção de ionização de chama (GC-FID), após extração em Soxhlet, fracionamento em coluna de adsorção e derivação com BSTFA/TCMS. Os compostos mais abundantes nas duas ilhas foram campesterol ($28\Delta^5$) e colesterol ($27\Delta^5$), demonstrando a importante contribuição de cianobactérias, primnesiófitas, dinoflagelados, macroalgas e musgos, além de zooplâncton e demais organismos da fauna marinha Antártica. No geral as concentrações dos esteróis mostraram-se maiores nas seções próximas ao topo do testemunho, com posterior diminuição em direção às camadas da base, sugerindo que a MO está em constante degradação durante a sobreposição das camadas sedimentares. No entanto, para alguns compostos, foram verificadas concentrações relativamente mais elevadas em algumas profundidades, sugerindo a ocorrência de aportes específicos de MO em períodos distintos, dentro da escala estudada. Na Ilha Deception, os eventos de vulcanismo aliados aos períodos de elevada produtividade primária podem ser os principais responsáveis pelo padrão de distribuição de grande parte dos compostos analisados; enquanto que na Ilha Pingüim os eventos de elevada produtividade, decorrente dos aportes continentais de nutrientes e os organismos existentes na região, especialmente populações de pingüins, parecem exercer uma grande influência sobre a qualidade da matéria orgânica depositada.

ABSTRACT

Antarctica has been considered the most preserved area on the world and this fact has motivated the interest in biogeochemical studies of organic matter (OM). In this study, 17 different steroids were analyzed (15 sterols and 2 ketones) due to characteristics as high specificity in relation to their origin and resistance to microbial degradation, acting as efficient molecular markers of natural processes. The aim of this study is to evaluate the vertical distribution of steroids in sediments of two distinct Antarctic regions over time and environmental changes resulted from volcanic activities (Deception Island) and ornithogenic material inputs (Penguin Island). The sediment cores were collected during the austral summer of 2007/08) in the vicinity of the Penguin Island (2 cores) and inside Deception Island (2 cores). In general, the cores were sectioned at 1 cm intervals and the steroids analyzed by gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID), after Soxhlet extraction, adsorption column chromatography and derivatization with BSTFA / TCMS. The most abundant compounds in the study areas were campesterol ($28\Delta^5$) and cholesterol ($27\Delta^5$), showing the significant contribution of cyanobacterias, prymnesiophytes, dinoflagellates, macroalgae and mosses, as well as zooplankton and other organisms of the Antarctic marine fauna, as result of a diversity of marine sources that contributes to this environment. In general the sterols concentrations were high in the top core sections, follow of decrease toward the bottom layers, suggesting that the OM is over constant degradation. Some compounds presented relatively higher concentrations in some specific depths, suggesting the occurrence of particular OM inputs at different periods. On Deception Island, the previous volcanic events combined with the high primary production periods may be explain the distribution pattern of most analyzed compounds, while in the Penguin Island the high productivity events due nutrient input from the land and contributions from penguins, seems to may be responsible by the sedimentary OM.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA GERAL DOS ESTERÓIDES, ONDE UM ESTEROL É FORMADO QUANDO HÁ LIGAÇÃO DE UMA HIDROXILA (-OH) NA POSIÇÃO DO CARBONO 3.....	4
FIGURA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS ESTERÓIS ANALISADOS NESTE ESTUDO.....	5
FIGURA 3 - VIAS DE TRANSFORMAÇÃO DO COLESTEROL: (I) COLESTEROL; (II) COLESTENONA (COLEST-4-EN-3-ONA); (III) COLESTANONA; (IV) COPROSTANOL; (V) COLESTANONA; (VI) COLESTANOL.....	7
FIGURA 4 - MAPA DA ÁREA DE ESTUDO NA ILHA DECEPTION.	14
FIGURA 5 – ILHA REI GEORGE COM A LOCALIZAÇÃO DA ILHA PINGÜIM E A POSIÇÃO DA ESTAÇÃO ANTÁRTICA COMANDANTE FERRAZ (EACF).....	16
FIGURA 6 - NÚMEROS DE PARES REPRODUTIVOS DE <i>PYGOSCELIS ANTARCTICA</i> (Pan) E <i>PYGOSCELIS ADELIAE</i> (Pad) AO LONGO DOS ANOS, OBSERVADOS NA ILHA PINGÜIM.....	17
FIGURA 7 - ABERTURA DOS TESTEMUNHOS LOGO APÓS A ETAPA DE CAMPO NA ESTAÇÃO BRASILEIRA COMANDANTE FERRAZ (EACF).....	18
FIGURA 8 - MAPA COM A LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM: (A) ILHA DECEPTION, COM DESTAQUE PARA OS PONTOS DCP-1 E DCP-2; (B) ILHA PINGÜIM, COM DESTAQUE PARA OS PONTOS PGI-1 E PGI-2 (EM VERMELHO, ENCONTRAM-SE MARCADAS A LOCALIZAÇÃO DE COLÔNIAS DE PINGÜINS)...	19
FIGURA 9 - FLUXOGRAMA COM O PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA A EXTRAÇÃO DOS ESTERÓIS.	22
FIGURA 10 - REAÇÃO DE DERIVAÇÃO DOS ESTERÓIS.....	22
FIGURA 11 - CROMATOGRAMA DA CURVA DE CALIBRAÇÃO (CONCENTRAÇÃO DE 5,0 ng. μL^{-1}), COM OS PICOS DOS COMPOSTOS ANALISADOS.	23
FIGURA 12 - CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS VIGENTES DURANTE A DETERMINAÇÃO DOS ESTERÓIDES NO GC-FID.	24
FIGURA 13 - CROMATOGRAMA DE UM BRANCO DE EXTRAÇÃO, MOSTRANDO A AUSÊNCIA DE INTERFERÊNCIAS SIGNIFICATIVAS.....	26
FIGURA 14 – PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DOS PADRÕES EXTERNOS ADICIONADOS NOS BRANCOS (MATRIZ Na_2SO_4), COM AS FAIXAS DE VALORES ACEITÁVEIS (40 A 150%).....	27

FIGURA 15 - PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DOS PADRÕES EXTERNOS ADICIONADOS NOS SEDIMENTOS (MATRIZ SEDIMENTO), COM AS FAIXAS DE VALORES ACEITÁVEIS (40 A 150%).	27
FIGURA 16 - PERFIS VERTICAIS DA DISTRIBUIÇÃO DE FITOPIGMENTOS NOS SEDIMENTOS DA ILHA DECEPTION: (A) DCP-1; (B) DCP-2 (NOTAR AS ESCALAS DIFERENTES).	33
FIGURA 17 - PERFIS VERTICAIS DA DISTRIBUIÇÃO DE FITOPIGMENTOS NOS SEDIMENTOS DA ILHA PINGÜIM: (A) PGI-1; (B) PGI-2 (NOTAR AS ESCALAS DIFERENTES).	34
FIGURA 18 - REGRESSÃO LINEAR DA CONCENTRAÇÃO (EM Ln) DE FEOFTINA NAS COLUNAS SEDIMENTARES DA ILHA PINGÜIM: (A) PGI-1; (B) PGI-2.	35
FIGURA 19 - PERFIL VERTICAL DA DISTRIBUIÇÃO DO FÓSFORO TOTAL NO TESTEMUNHO DCP-1	36
FIGURA 20 - PERFIL VERTICAL DA DISTRIBUIÇÃO DO FÓSFORO TOTAL NO TESTEMUNHO DCP-2.	37
FIGURA 21 - PERFIL VERTICAL DA DISTRIBUIÇÃO DO FÓSFORO TOTAL NO TESTEMUNHO PGI-1.	38
FIGURA 22 - PERFIL VERTICAL DA DISTRIBUIÇÃO DO FÓSFORO TOTAL NO TESTEMUNHO PGI-2.	39
FIGURA 23 - PERFIS DE SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA DOS TESTEMUNHOS DA ILHA DECEPTION: (A) DCP-1; (B) DCP-2.	40
FIGURA 24 - PERFIS DE SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA DOS TESTEMUNHOS DA ILHA PINGÜIM: (A) PGI-1; (B) PGI-2.	41
FIGURA 25 - DIÂMETRO MÉDIO DOS GRÃOS: GROSSOS (CASALHOS + AREIAS) E FINOS (SILTES + ARGILAS) NO TESTEMUNHO DCP-1.	44
FIGURA 26 - DIÂMETRO MÉDIO DOS GRÃOS: GROSSOS (CASALHOS + AREIAS) E FINOS (SILTES + ARGILAS) NO TESTEMUNHO DCP-2.	45
FIGURA 27 - DIÂMETRO MÉDIO DOS GRÃOS: GROSSOS (CASALHOS + AREIAS) E FINOS (SILTES + ARGILAS) NO TESTEMUNHO PGI-1.	48
FIGURA 28 - DIÂMETRO MÉDIO DOS GRÃOS: GROSSOS (CASALHOS + AREIAS) E FINOS (SILTES + ARGILAS) NO TESTEMUNHO PGI-2.	48
FIGURA 29 - PERFIS VERTICAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS 17 ESTERÓIDES DETERMINADOS E OS ESTERÓIS TOTAIS NO TESTEMUNHO DCP-1 (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$).	52

FIGURA 30 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) DO TESTEMUNHO DCP-1, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A- COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D- DEHIDROCOLESTEROL; E- DEHIDROCOLESTANOL; F- COLESTEROL; G- COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL; K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- SITOSTEROL; O- SITOSTANOL; P- DINOSTEROL..... 56

FIGURA 31 - PERFIL CONSTRUÍDO COM OS AUTOVETORES DO EIXO 1 E EIXO 2, RESPECTIVAMENTE (A E B), FORNECIDOS PELA ACP PARA O TESTEMUNHO DCP-1..... 57

FIGURA 32 - PERFIS DAS RAZÕES ENVOLVENDO OS COMPOSTOS SATURADOS E INSATURADOS E A MÉDIA DESTAS AO LONGO DO TESTEMUNHO DCP-1..... 62

FIGURA 33 - PERFIS VERTICAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS 17 ESTERÓIDES DETERMINADOS E OS ESTERÓIS TOTAIS NO TESTEMUNHO DCP-2 (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$). 68

FIGURA 34 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) DO TESTEMUNHO DCP-2, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A- COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D- DEHIDROCOLESTEROL; E- DEHIDROCOLESTANOL; F- COLESTEROL; G- COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL; K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- SITOSTEROL; O- SITOSTANOL E; P- DINOSTEROL. 72

FIGURA 35 - PERFIL CONSTRUÍDO COM OS AUTOVETORES DO EIXO 1 E EIXO 2, RESPECTIVAMENTE (A E B), FORNECIDOS PELA ACP PARA O TESTEMUNHO DCP-2..... 73

FIGURA 36 - PERFIS DAS RAZÕES ENVOLVENDO OS COMPOSTOS SATURADOS E INSATURADOS E A MÉDIA DESTAS AO LONGO DO TESTEMUNHO DCP-2..... 76

FIGURA 37 - PERFIS VERTICAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS 17 ESTERÓIDES DETERMINADOS E OS ESTERÓIS TOTAIS NO TESTEMUNHO PGI-1 (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$).82

FIGURA 38 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) DO TESTEMUNHO PGI-1, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A- COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D- DEHIDROCOLESTEROL; E- DEHIDROCOLESTANOL; F- COLESTEROL; G- COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL;

K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- SITOSTEROL;
O- SITOSTANOL E; P- DINOSTEROL. 86

FIGURA 39 - PERFIL CONSTRUÍDO COM OS AUTOVETORES DO EIXO 1
FORNECIDOS PELA ACP PARA O TESTEMUNHO PGI-1. 87

FIGURA 40 - PERFIS DAS RAZÕES ENVOLVENDO OS COMPOSTOS
SATURADOS E INSATURADOS E A MÉDIA DESTAS AO LONGO DO
TESTEMUNHO PGI-1. 90

FIGURA 41 - PERFIS VERTICAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS 17 ESTERÓIDES
DETERMINADOS E OS ESTERÓIS TOTAIS NO TESTEMUNHO PGI-2 (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$).96

FIGURA 42 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) DO TESTEMUNHO
PGI-2, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS
COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A-
COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D-
DEHIDROCOLESTEROL; E- DEHIDROCOLESTANOL; F- COLESTEROL; G-
COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL;
K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- SITOSTEROL;
O- SITOSTANOL E; P- DINOSTEROL. 99

FIGURA 43 - PERFIL CONSTRUÍDO COM OS AUTOVETORES DO EIXO 1
FORNECIDOS PELA ACP PARA O TESTEMUNHO PGI-2. 100

FIGURA 44 - PERFIS DAS RAZÕES ENVOLVENDO OS COMPOSTOS
SATURADOS E INSATURADOS E A MÉDIA DESTAS AO LONGO DO
TESTEMUNHO PGI-2. 104

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- CONCENTRAÇÃO MÉDIA (\pm DESVIO PADRÃO) E DESVIO PADRÃO RELATIVO (%) PARA CADA COMPOSTO, EM CADA TESTE REALIZADO.	28
TABELA 2 - RESULTADOS DO TESTE DE REPRODUTIVIDADE DO MÉTODO DA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL.	30
TABELA 3 - DADOS GRANULOMÉTRICOS (PORCENTAGEM DE CASCALHOS, AREIAS, SILTES E ARGILAS), PARÂMETROS ESTATÍSTICOS (DIÂMETRO MÉDIO) E CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DOS GRÃOS (SEGUNDO FOLK & WARD, 1957) PARA O TESTEMUNHO DCP-1.....	43
TABELA 4 - DADOS GRANULOMÉTRICOS (PORCENTAGEM DE CASCALHOS, AREIAS, SILTES E ARGILAS), PARÂMETROS ESTATÍSTICOS (DIÂMETRO MÉDIO) E CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DOS GRÃOS (SEGUNDO FOLK & WARD, 1957) PARA O TESTEMUNHO DCP-2.....	43
TABELA 5 - DADOS GRANULOMÉTRICOS (PORCENTAGEM DE CASCALHOS, AREIAS, SILTES E ARGILAS), PARÂMETROS ESTATÍSTICOS (DIÂMETRO MÉDIO) E CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DOS GRÃOS (SEGUNDO FOLK & WARD, 1957) PARA O TESTEMUNHO PGI-1.	46
TABELA 6 - DADOS GRANULOMÉTRICOS (PORCENTAGEM DE CASCALHOS, AREIAS, SILTES E ARGILAS), PARÂMETROS ESTATÍSTICOS (DIÂMETRO MÉDIO) E CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DOS GRÃOS (SEGUNDO FOLK & WARD, 1957) PARA O TESTEMUNHO PGI-2.	47
TABELA 7 - CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS ESTERÓIS PARA O TESTEMUNHO DCP-1, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ DE SEDIMENTO SECO.	51
TABELA 8 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS (C_{27} A C_{29}) E ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO DCP-1.....	61
TABELA 9 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (R) ENTRE CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS E ESTERÓIDES FECAIS, CLOROFILA-A E FEOFTINA, FÓSFORO TOTAL, PORCENTAGEM DE SILTES E ARGILAS, MÉDIA RAZÕES ESTENOL/ESTANOL E SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA (SM) PARA O TESTEMUNHO DCP-1.	63
TABELA 10 - CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS ESTERÓIS PARA O TESTEMUNHO DCP-2, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ DE SEDIMENTO SECO.	67
TABELA 11- VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS (C_{27} A C_{29}) E ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO DCP-2.....	75
TABELA 12 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (R) ENTRE CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS E ESTERÓIDES FECAIS, CLOROFILA-A E FEOFTINA, FÓSFORO TOTAL, PORCENTAGEM DE SILTES E	

ARGILAS, MÉDIA RAZÕES ESTENOL/ESTANOL E SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA (SM) PARA O TESTEMUNHO DCP-2.....	78
TABELA 13 - CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS ESTERÓIS PARA O TESTEMUNHO PGI-1, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ DE SEDIMENTO SECO.	81
TABELA 14 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS (C_{27} A C_{29}) E ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO PGI-1.	89
TABELA 15 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (R) ENTRE CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS E FECAIS, CLOROFILA-A E FEOFTINA, FÓSFORO TOTAL, PORCENTAGEM DE SILTES E ARGILAS, MÉDIA RAZÕES ESTENOL/ESTANOL E SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA (SM) PARA O TESTEMUNHO PGI-1.	92
TABELA 16 – CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS ESTERÓIS PARA O TESTEMUNHO PGI-2, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ DE SEDIMENTO SECO.	95
TABELA 17 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS (C_{27} A C_{29}) E ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO PGI-2.	103
TABELA 18 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (R) ENTRE CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS E ESTERÓIDES FECAIS, CLOROFILA-A E FEOFTINA, FÓSFORO TOTAL, PORCENTAGEM DE SILTES E ARGILAS, MÉDIA RAZÕES ESTENOL/ESTANOL E SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA (SM) PARA O TESTEMUNHO PGI-2.....	106

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	viii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. <i>O ambiente Antártico</i>	1
1.2. <i>Esteróis como marcadores geoquímicos</i>	3
1.3. <i>Esteróis no ambiente Antártico</i>	10
2. OBJETIVOS	13
3. ÁREA DE ESTUDO	14
3.1. <i>Ilha Deception</i>	14
3.2. <i>Ilha Pingüim</i>	16
4. MATERIAL E MÉTODOS	18
4.1. <i>Amostragem</i>	18
4.2. <i>Método Analítico</i>	20
<u>4.2.1. Extração de esteróis</u>	20
4.2.1.1 <i>Limpeza vidraria</i>	20
4.2.1.2 <i>Reagentes e solventes</i>	20
4.2.1.3. <i>Pré-processamento das amostras</i>	21
4.2.1.4. <i>Procedimento analítico</i>	21
4.2.1.5. <i>Análise cromatográfica</i>	23
<u>4.2.2. Validação do método analítico</u>	25
4.2.2.1. <i>Controle analítico</i>	25
4.2.2.2. <i>Avaliação do método</i>	26
<u>4.2.3. Suscetibilidade magnética</u>	29
<u>4.2.4. Fósforo total</u>	29
<u>4.2.5. Fitopigmentos (clorofila-a e feoftina)</u>	31
<u>4.2.6. Análise granulométrica</u>	31
4.3. <i>Tratamento estatístico</i>	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. <i>Pigmentos – clorofila-a e feoftina</i>	33
5.2. <i>Suscetibilidade magnética (SM)</i>	39
5.3. <i>Análise Granulométrica</i>	42
5.4. <i>Esteróis na Ilha Deception</i>	49
<u>5.4.1. Testemunho DCP-1</u>	49

<u>5.4.1.1. Perfil geral dos esteróis determinados</u>	49
<u>5.4.1.2. Razões envolvendo os esteróis determinados</u>	58
<u>5.4.1.3. Integração dos resultados – Análise de Correlação</u>	63
<u>5.4.2. Testemunho DCP-2</u>	65
<u>5.4.2.1. Perfil geral dos esteróis determinados</u>	65
<u>5.4.2.2. Razões envolvendo os esteróis determinados</u>	74
<u>5.4.2.3. Integração dos resultados – Análise de Correlação</u>	77
5.5. Esteróis na Ilha Pingüim.....	79
<u>5.5.1. Testemunho PGI-1</u>	79
<u>5.5.1.1. Perfil geral dos esteróis determinados</u>	79
<u>5.5.1.2. Razões envolvendo os esteróis determinados</u>	88
<u>5.5.1.3. Integração dos resultados – Análise de Correlação</u>	91
<u>5.5.2. Testemunho PGI-2</u>	93
<u>5.5.2.1. Perfil geral dos esteróis determinados</u>	93
<u>5.5.2.2. Razões envolvendo os esteróis determinados</u>	101
<u>5.5.2.3. Integração dos resultados – Análise de Correlação</u>	105
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	108
7. REFERENCIAS	110

1. INTRODUÇÃO

1.1. O ambiente Antártico

O interesse em se estudar a região Antártica advém do fato desta ser uma área que pode ser considerada, quando comparada com demais regiões densamente povoadas, como a mais preservada do planeta, uma vez que é ainda pouco explorada e distante das maiores fontes de poluição humana (LAUREILLARD *et al.*, 1997).

Somam-se a estes fatores, características que garantem um elevado grau de especificidade a este ambiente. Estas incluem a variabilidade sazonal da produção primária e exportação de material particulado para o fundo oceânico a que esta região está sujeita (BALDWIN & SMITH JR, 2003); presença significativa de aves, como as diferentes espécies de pingüins, e mamíferos como focas e baleias, contribuindo com esteróis para o ambiente marinho através de suas fezes (VENKATESAN & SANTIAGO, 1989; MARTINS *et al.*, 2002); além dos eventos de vulcanismo, que contribuem esporadicamente com grandes quantidades de gases e material particulado inorgânico para a atmosfera (ARISTARAIN & DELMAS, 1998).

Nas últimas décadas a região antártica tem passado por uma série de mudanças físicas manifestadas por alterações nos modelos de ventos, na cobertura do oceano por gelo e na hidrologia. As conseqüências destas mudanças ainda não são claras. Algumas das respostas de como a Antártica tem reagido a estas mudanças podem ser obtidas a partir de estudos envolvendo o ciclo hidrológico, peculiar para esta região, e através do ciclo do carbono.

Isso torna esta prístina região importante especialmente nos estudos dos ciclos geoquímicos da matéria orgânica, onde se assume que a ciclagem está basicamente relacionada aos processos de origem biogênica autóctone, não havendo interferência significativa de aportes de origem antrópica (LAUREILLARD *et al.*, 1997). Prova disso é que as populações de diatomáceas do gelo marinho potencialmente representam o maior componente do fluxo carbono/energia no oceano polar (NICHOLS *et al.*, 1993).

Embora a região antártica seja caracterizada por baixas temperaturas anuais, esta pode ser considerada uma das regiões mais produtivas do mundo, onde sazonalmente ocorre o desenvolvimento e recuo do gelo marinho, e durante o verão acaba por liberar seu conteúdo à coluna de água. Este ciclo anual de formação e quebra do gelo marinho produz um padrão sazonal distinto da produtividade. Este

padrão, por sua vez, resulta na coexistência de diferentes fontes para a produção primária microalgal, onde se inclui o próprio fitoplâncton, mas também as microalgas associadas ao gelo e microalgas bênticas, demonstrando serem estas fontes importantes de carbono nas latitudes elevadas (WALKER, 2005).

Estas características conferem a estes ambientes de latitudes elevadas um elevado grau de especificidade quanto às fontes naturais de lipídios, desde a coluna d'água até os sedimentos, correspondendo a diferentes impressões digitais da produção primária em escalas variáveis de tempo geológico (VENKATESAN & KAPLAN, 1987).

O aporte de matéria orgânica do continente para o ambiente marinho antártico confere a este ambiente outra peculiaridade, uma vez que as diversas colônias de pingüins existentes podem ser consideradas umas das principais fontes de nutrientes (especialmente nitrogênio e fósforo) para o ecossistema marinho local (JUCHNOWICZ-BIERBASZ & RAKUSA-SUSZCZEWSKI, 2002).

Neste tipo de ambiente, o conhecimento da natureza e quantidade de matéria orgânica no oceano e a interação com os sistemas químicos e biológicos são importantes para a compreensão e modelagem do ciclo do carbono (MUDGE & NORRIS, 1997).

Assim, para uma melhor compreensão do ciclo biogeoquímico do carbono no oceano, é essencial identificar as fontes da matéria orgânica, bem como estudar os processos que são responsáveis pela alteração deste incremento de carbono. Em geral, considera-se que a maior parte da matéria orgânica produzida pelo fitoplâncton seja reciclada nas águas de superfície, dentro da cadeia alimentar e alça microbiana, de modo que somente uma pequena fração deste carbono orgânico é exportada efetivamente na forma de partículas para o fundo (CHRISTODOULOU *et al.*, 2009).

As características da matéria orgânica depositada nos sedimentos superficiais têm sido largamente empregadas na correlação de diversos processos oceanográficos, como produtividade das águas superficiais, entrada de material continental nos oceanos, dinâmica de massas de água, potencial de oxi-redução e taxa de sedimentação.

Diante disso, tem-se que os estudos envolvendo a distribuição da matéria orgânica geram informações sobre a importância relativa das suas diferentes fontes (marinha, terrestre ou antropogênica), bem como as condições particulares de deposição e soterramento. Tais informações facilitam no entendimento e interpretação de padrões resultantes da interação destes complexos processos, especialmente em um ambiente tão único como o Antártico (COLOMBO *et al.*, 1997).

1.2. Esteróis como marcadores geoquímicos

De uma maneira geral, pode-se dizer que a inquietação científica quanto ao papel dos oceanos no ciclo global do carbono motivou o desenvolvimento de diferentes estudos, que culminaram no consenso quanto à utilização dos marcadores moleculares.

Estes são compostos cuja estrutura pode ser relacionada a fontes biológicas específicas e apresentam boa resistência a transformações resultantes de processos ambientais. Têm sido freqüentemente utilizados para entender as fontes, transporte e destino de compostos orgânicos (HERNANDES, 2009), além de atuarem como impressões digitais da produção primária em diferentes escalas de tempo geológico.

Os marcadores orgânicos moleculares podem ainda fornecer uma idéia de como os sistemas aquáticos processam, metabolizam e seqüestram o carbono na coluna d'água e em sedimentos ao longo das décadas, sendo úteis no entendimento de sistemas complexos, com múltiplas fontes de carbono orgânico, como é o caso da região antártica (YUNKER *et al.*, 2005).

Tendo em vista esta importante aplicação, historicamente um número considerável de estudos tem empregado a classe dos lipídios como marcadores biológicos em sedimentos, com o intuito de fornecer informações sobre a matéria orgânica acumulada (LAUREILLARD *et al.*, 1997; DACHS *et al.*, 1999; AZEVEDO, 2003; MARTINS *et al.*, 2007).

Os lipídios representam 10 a 25% do carbono orgânico na superfície da água e desempenham um importante papel no ciclo de carbono, especialmente através de seu metabolismo e caráter refratário, armazenamento de energia e potencial controle nutritivo de determinadas atividades biológicas (DACHS *et al.*, 1999).

Conseqüentemente, sua caracterização tem sido um dos principais objetivos nos estudos de geoquímica orgânica marinha. Assim, as assinaturas dos lipídios em partículas em suspensão e sedimentares têm sido freqüentemente mensuradas para avaliar os processos da coluna d'água que afetam a matéria orgânica durante a sedimentação e a determinação simultânea de diferentes classes de lipídios acaba por fornecer informações adicionais sobre os ciclos biogeoquímicos (DACHS *et al.*, 1999).

Embora às vezes as estruturas moleculares e as distribuições possam ser alteradas durante os processos geoquímicos e bioquímicos, os estudos moleculares em sedimentos recentes e antigos fornecem informações específicas sobre a entrada sedimentar original e dos processos subseqüentes de alteração a que foram sujeitos,

permitindo que sejam utilizados para a reconstrução paleoambiental (LU & ZHAI, 2006).

As principais classes de lipídios estudadas em geoquímica orgânica marinha são os ácidos graxos, alcoóis, trigliceróis, hidrocarbonetos e os esteróis. Os esteróis, especificamente, constituem uma das três classes principais de matéria orgânica no material algal e são condizentes para tais estudos: são menos lábeis do que carboidratos e proteínas e são usados freqüentemente para determinar as fontes e o estado da alteração da matéria orgânica (CHRISTODOULOU *et al.*, 2009).

Os esteróis são substâncias químicas derivadas do perhidrociclopentafenantreno, sendo a cadeia carbônica peculiar ao grupo dos esteróides (Figura 1). São compostos químicos que apresentam um grupo hidroxila em sua estrutura carbônica cíclica, o que garante algumas propriedades químicas semelhantes aos alcoóis.

Estes compostos são, ainda, biosintetizados em uma grande variedade estrutural, apresentam um esqueleto carbônico básico constituído de 17 a 30 átomos de carbono, podendo apresentar grupos metílicos em especial nos carbonos 10 e 13. (LOURENÇO, 2003).

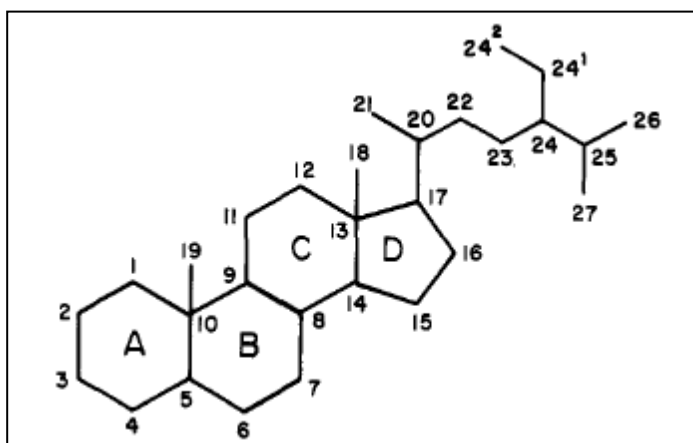


FIGURA 1 - ESTRUTURA GERAL DOS ESTERÓIDES, ONDE UM ESTEROL É FORMADO QUANDO HÁ LIGAÇÃO DE UMA HIDROXILA (-OH) NA POSIÇÃO DO CARBONO 3.

FONTE: MOSS (1989).

Os esteróis apresentam boa especificidade em relação à sua origem e são resistentes à degradação microbiana, por isso atuam como eficientes marcadores moleculares. Estão presentes em todos os organismos eucariontes e em material marinho, como os sedimentos, onde a detecção de 25 esteróis ou mais é comum (PARRISH *et al.*, 2000).

Por estes compostos apresentarem baixa solubilidade em água à temperatura ambiente, tendem a se associar ao material particulado, acumulando-se nos

sedimentos e fornecendo importantes informações a cerca dos processos atuantes ao longo do tempo (HERNANDES, 2009).

Na composição do plâncton, observam-se os esteróis C_{27} e C_{28} (a letra “C”, seguida de um número que varia de 27 a 30 é usualmente empregada para identificar o número de carbonos presente na molécula) como os mais abundantes. Fitoplâncton e fezes de zooplâncton são dominadas por esteróis C_{28} , enquanto que o zooplâncton propriamente dito contém esteróis C_{27} , particularmente o colesterol (colest-5-en-3 β -ol) (MUDGE & NORRIS, 1997). Esteróis C_{29} como sitosterol e estigmasterol são os principais constituintes de plantas superiores, porém também ocorrem em organismos marinhos como cianobactérias e primnesiófitas (VOLKMAN, 1986).

No presente estudo foram quantificados 17 diferentes esteróides, sendo destes 15 esteróis e 2 cetonas (coprostanona e colestanona). A estrutura química dos esteróis e as nomenclaturas: usual, IUPAC e abreviada encontram-se representadas na Figura 2.

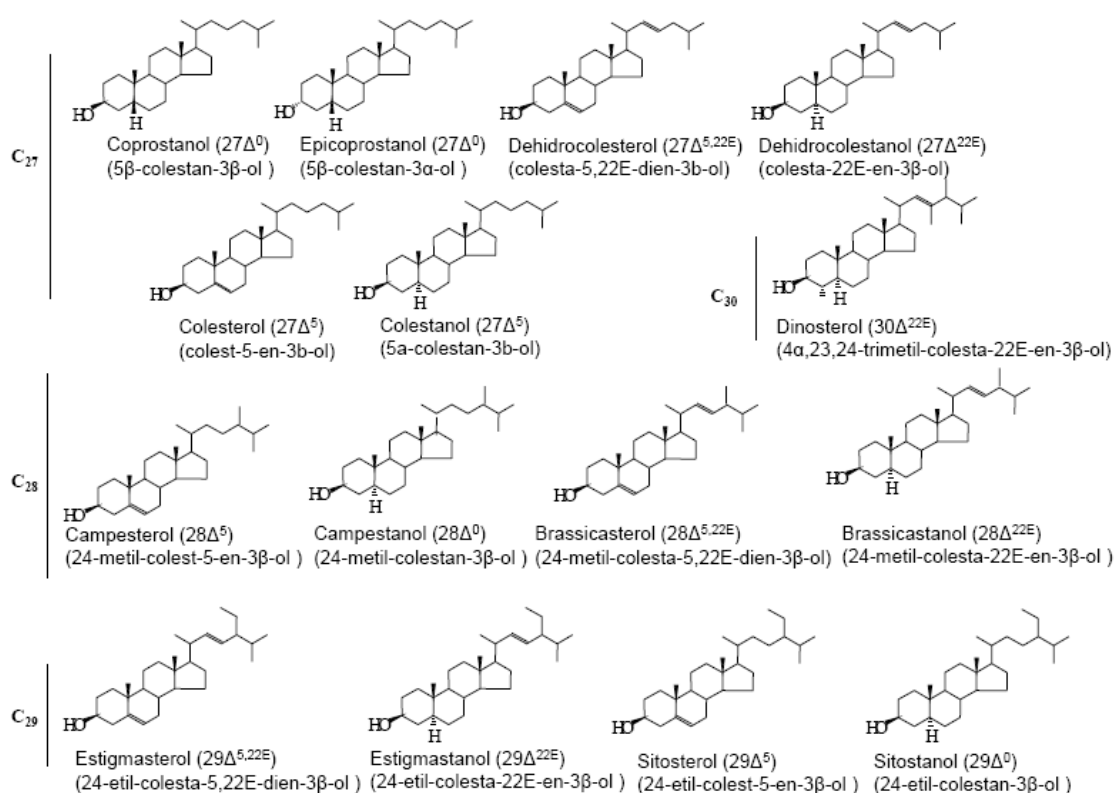


FIGURA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS ESTERÓIS ANALISADOS NESTE ESTUDO.

De acordo com as abreviações “a Δ b,c” para esteróis, a é o número de carbono e b,c a(as) posição(ões) da(s) ligação(ões) dupla(as). Assim, (C₂₇): 27 $\Delta^{5,22E}$ (colesta-5,22E-dien-3 β -ol - dehidrocolesterol), 27 Δ^{22E} (colesta-22E-en-3 β -ol - dehidrocolestanol), 27 Δ^5 (colest-5-en-3 β -ol - colesterol), 27 Δ^0 (5 α -colestan-3 β -ol -

colestanol); (C₂₈) 28 $\Delta^{5,22E}$ (24-metil-colesta-5,22E-dien-3 β -ol - brassicasterol), 28 Δ^{22E} (24-metil-colesta-22E-en-3 β -ol - brassicastanol), 28 Δ^5 (24-metil-colest-5-en-3 β -ol - campesterol), 28 Δ^0 (24-metil-colestan-3 β -ol - campestanol); (C₂₉) 29 $\Delta^{5,22E}$ (24-etil-colesta-5,22E-dien-3 β -ol - estigmasterol), 29 Δ^{22E} (24-etil-colesta-22E-en-3 β -ol - estigmastanol), 29 Δ^5 (24-etil-colest-5-en-3 β -ol – sitosterol), 29 Δ^0 (24-etil-colestan-3 β -ol – sitostanol); (C₃₀) 30 Δ^{22E} (4 α ,23,24-trimetil-colesta-22E-en-3 β -ol - dinosterol). Coprostanol e epicoprostanol, por serem epímeros, apresentam a mesma abreviação (27 Δ^0).

Algumas características básicas destes compostos, assim como as nomenclaturas utilizadas em diferentes trabalhos, encontram-se listadas a seguir.

O coprostanol (5 β -colestan-3 β -ol - 27 Δ^0) é um esteroide fecal, que não ocorre naturalmente nos sistemas aquáticos (BROWN & WADE, 1984), formado por redução bacteriana do colesterol (colest-5-en-3 β -ol - 27 Δ^5) no trato intestinal de animais superiores, sendo citado como indicador químico de poluição fecal (VENKATESAN & SANTIAGO, 1989; VENKATESAN *et al.*, 1986). No entanto, acredita-se que nos sedimentos antárticos a fonte deste composto não seja somente antrópica, mas também tenha uma importante contribuição dos mamíferos marinhos locais, particularmente baleias e focas (VENKATESAN *et al.*, 1986; GREEN *et al.*, 1992; MARTINS *et al.*, 2002; MARTINS *et al.*, 2005).

O epicoprostanol (5 β -colestan-3 α -ol - 27 Δ^0) é um esteroide fecal, epímero do coprostanol, mas não está presente em concentrações significativas nas fezes humanas (SHERWIN *et al.*, 1993). Este composto, assim como o coprostanol, tem sua principal fonte no ambiente antártico através das fezes de animais marinhos, especialmente baleias. A razão cop/e-cop pode ser utilizada na diferenciação entre sedimentos sujeitos a introdução por esgoto daqueles com contribuição de fontes naturais, de acordo com critério estabelecido por VENKATESAN & SANTIAGO (1989).

A cetona coprostanona (5 β -colestan-3-ona) também está presente em fezes humanas, sendo produzida em menor quantidade que coprostanol, por ser um produto intermediário da hidrogenação microbiana de conversão do colesterol (produto metabólico) para coprostanol (principal produto de excreção), ocorrendo preferencialmente no trato intestinal de animais superiores, como o homem (VENKATESAN & SANTIAGO, 1989; FATTORE *et al.*, 1996).

A cetona colestanona (5 α -colestan-3-ona), assim como o colestanol (5 α -coletan-3 β -ol - 27 Δ^0) é mais resistente à degradação que seu isômero 5 β (5 β -colestan-3-ona), sendo encontrado nos sedimentos em virtude de processos termodinâmicos e de diagênese (5 α →5 β), promovidos por bactérias (GRIMALT *et al.*, 1990; JENG & HAN, 1994).

Os passos para a biotransformação do colesterol por hidrogenação direta e via os intermediários colestenona e colestanona, como descrito anteriormente, encontram-se esquematizados na Figura 3.

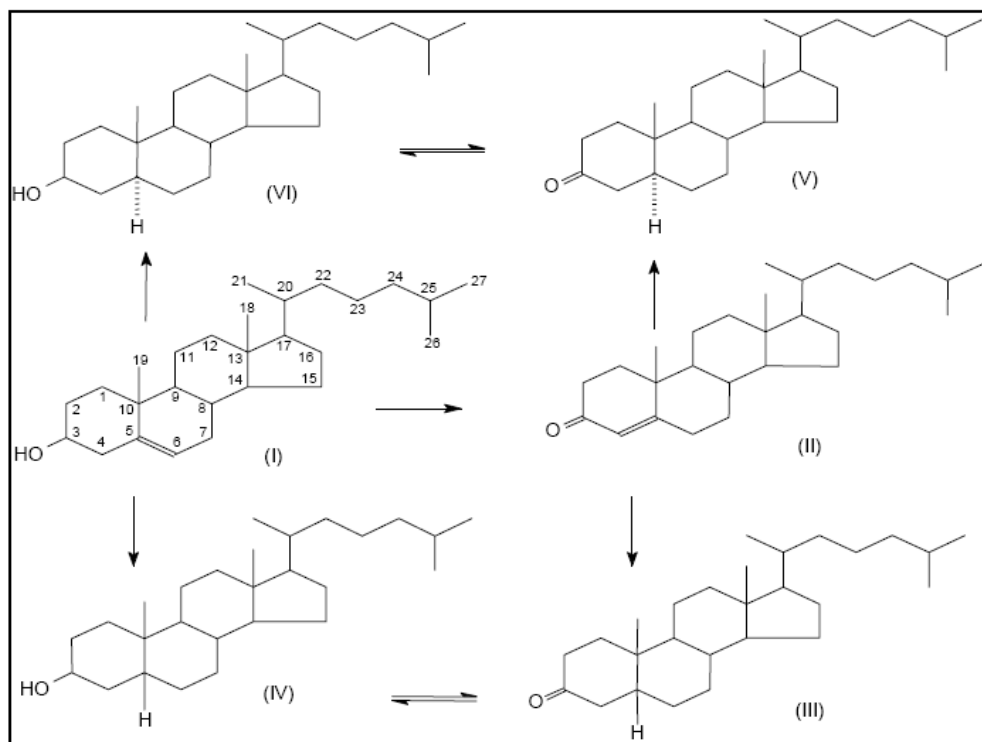


FIGURA 3 - VIAS DE TRANSFORMAÇÃO DO COLESTEROL: (I) COLESTEROL; (II) COLESTENONA (COLEST-4-EN-3-ONA); (III) COLESTANONA; (IV) COPROSTANOL; (V) COLESTANONA; (VI) COLESTANOL.
FONTE: GRIMALTI *et al.*, (1990).

No entanto, a quantificação destes compostos no presente trabalho não tem como objetivo a verificação da poluição por esgotos, uma vez que nas ilhas estudadas não existem registros de fontes antrópicas significativas de esgoto. Pretende-se aqui estabelecer relações com a matéria orgânica de origem biogênica, fazendo uso de razões entre os compostos, como será abordado adiante. Isso por que na região antártica aves, como as diferentes espécies de pingüins, e mamíferos superiores (como focas e baleias), contribuem, embora não significativamente, com esteróis para o ambiente marinho através de suas fezes (VENKATESAN & SANTIAGO, 1989; MARTINS *et al.*, 2002).

O colesterol (colest-5-en-3 β -ol - 27 Δ^5) é freqüentemente relatado como um importante esterol em partículas sedimentares e estudos sugerem que este seja o esterol da maioria do plâncton marinho (VOLKMAN, 1986). Altas concentrações deste esterol são, portanto, geralmente atribuídas ao zooplâncton, a uma ampla diversidade de fitoplâncton e demais organismos da fauna marinha (MARTINS *et al.*, 2007). Outra

fonte importante deste composto no ambiente são as fezes de elefantes marinhos e pingüins, onde este esterol está presente em concentrações significativas (GREEN & NICHOLS, 1995; MARTINS *et al.*, 2002).

O brassicasterol (24-metil-colest-5,22E-dien-3 β -ol - 28 $\Delta^{5,22E}$), comumente chamado de diatomasterol, é associado a *blooms* de diatomáceas, primnesiófitas e dinoflagelados (VOLKMAN, 1986; MUDGE & SEGUÉL, 1999, DUAN, 2000).

O dehidrocolesterol (colest-5,22-E-dien-3 β -ol - 27 $\Delta^{5,22E}$) é encontrado em diferentes espécies de fitoplâncton, sendo associado especialmente à diatomáceas e pode ser utilizado como indicativo de eventos isolados de alta produtividade ao longo do histórico de uma região (MUDGE & LINTERN, 1999).

O campesterol (24-metil-colest-5-en-3 β -ol - 28 Δ^5) é um dos esteróis mais abundantes em algumas espécies de algas verdes (clorófitas) e na maioria das espécies de primnesiófitas, podendo também ser encontrados em plantas superiores terrestres (VOLKMAN, 1986; LAUREILLARD & SALIOT, 1993; LAUREILLARD *et al.*, 1997).

O estigmasterol (24-etil-colest-5,22(E)-dien-3 β -ol - 29 $\Delta^{5,22E}$) também é encontrado em plantas superiores (vasculares). Concentrações moderadas deste composto são encontradas no fitoplâncton marinho, especialmente em várias espécies de primnesiófitas e diatomáceas (VOLKMAN, 1986; VOLKMAN *et al.*, 1987; LAUREILLARD & SALIOT, 1993).

O sitosterol (24-etil-colest-5-en-3 β -ol - 29 Δ^5) é geralmente considerado típico de plantas vasculares (geralmente terrestre) embora também esteja presente em certas espécies de microalgas (primnesiófitas) e cianobactérias (VOLKMAN, 1986; MUDGE & SEGUÉL, 1999; JENG & HUH, 2001).

Embora estes compostos citados anteriormente estejam relacionados com plantas superiores, é sabido que no ambiente antártico não existe contribuição por esta fonte terrestre. Assim, a origem destes compostos no presente estudo deve ser estritamente marinha, como será abordado adiante. Apesar de um estudo sugerir que exista a deposição atmosférica destes compostos para diferentes ambientes (MADUREIRA, 2002), não existem trabalhos que comprovem tal fato para a região deste presente estudo.

O dinosterol (4,23,24-trimetil-colest-22E-en-3 β -ol - 30 Δ^{22}) aparece como um confiável biomarcador de dinoflagelados, embora alguns destes não contenham este esterol (VOLKMAN, 1986; SKERRAT *et al.*, 1995) e estudo recente sugira que este também seja encontrado em diatomáceas (VOLKMAN, 2006).

Juntamente com a introdução de esteróis insaturados chamados *parentais* (p. ex. colesterol, brassicasterol, campesterol, estigmasterol e sitosterol), ocorre uma

pequena contribuição de moléculas saturadas (colestanol, brassicastanol, campestanol, estigmastanol e sitostanol), de modo que nos sedimentos marinhos ocorre sempre a presença de alguns esteróis em pares, ou seja, o esterol *parental* e o isômero não insaturado (VOLKMAN, 2005).

Como os esteróis não insaturados podem ser formados nos sedimentos marinhos como resultado da redução bacteriana de esteróis, ou ainda, pela hidrogenação bacteriana de moléculas *parentais*, estes compostos são utilizados na caracterização de processos de degradação e preservação da matéria orgânica sedimentar (GAGOSIAN *et al.*, 1980; JENG & HUH, 2001).

O isômero não insaturado colestanol (5α -colest-3 β -ol - $27\Delta^0$), é encontrado em sedimentos influenciados pela biosíntese de organismos planctônicos (especialmente zooplâncton), embora também sejam comuns em algas (DUAN, 2000). Sedimentos contaminados por esgotos, entretanto, podem também formar este esterol através da transformação diagenética do coprostanol a colestanol ($5\beta \rightarrow 5\alpha$) (MARTINS *et al.*, 2007).

Os demais isômeros, tais como dehidrocolestanol (5α -colest-22-E-en-3 β -ol - $27\Delta^{22E}$) brassicastanol (24-metil-colest-22(E)-en-3 β -ol - $28\Delta^{22E}$), campestanol (24-metil-colest-3 β -ol - $28\Delta^0$), estigmastanol (24-etil-colest-22(E)-en-3 β -ol - $29\Delta^{22E}$) e sitostanol (24-etil-5 α -colest-3 β -ol $29\Delta^0$) têm suas fontes relacionadas com os mesmos compostos que tiveram origem, podendo, também, ser produto de hidrogenação destes (MUDGE & SEGUÉL, 1999).

Como forma de promover uma melhor avaliação das fontes específicas dos compostos, diferentes trabalhos têm proposto a utilização de alguns índices, relacionando as concentrações dos diferentes compostos.

Dentre estas razões propostas está a relação do coprostanol com o epicoprostanol através da razão coprostanol/epicoprostanol (*cop/e-cop*), que surge como uma alternativa na avaliação da contribuição de esteróis fecais de origem humana e de fontes naturais (VENKATESAN & SANTIAGO, 1989).

Razões envolvendo os esteróis colesterol/colestanol indicam processos de transformação diagenética da matéria orgânica nos sedimentos marinhos (JENG & HAN, 1994). Assim, considerando que cada esterol *parental* possa ser convertido no isômero não insaturado, espera-se que os valores das razões entre os compostos dehidrocolesterol/dehidrocolestanol (C_{27}), brassicasterol/brassicastanol e campesterol/campestanol (C_{28}) e estigmasterol/estigmastanol e sitosterol/sitostanol (C_{29}) possam indicar tendência semelhante àquela verificada para a razão colesterol/colestanol (C_{28}) (JENG & HUH, 2004).

1.3. Esteróis no ambiente Antártico

Nas últimas décadas verificou-se um aumento significativo no interesse em se estudar os ciclos biogeoquímicos na região antártica, uma vez que o oceano austral aparece como uma região atrativa por estar distante das fontes principais de poluição humana.

A produtividade primária sazonal elevada faz desta região a mais fértil do oceano circumpolar. Os principais *blooms* de fitoplâncton ocorrem durante períodos de máxima intensidade luminosa, entre dezembro e fevereiro. Estes *blooms* contribuem com uma série de compostos orgânicos como ácidos graxos e esteróis, os quais são essenciais para o crescimento e reprodução dos componentes de altos níveis tróficos (SKERATT *et al.*, 1995).

Além de apresentar características peculiares como temperaturas médias baixas e sazonalidade elevada, outra característica interessante é a ausência quase completa de plantas superiores, exceto em uma parte pequena da península antártica, onde somente duas espécies de plantas vasculares foram observadas (LAUREILLARD *et al.*, 1997). Em face disso, espera-se que a distribuição dos lipídios em sedimentos antárticos seja, conseqüentemente, diferente daquela encontrada em sedimentos marinhos tropicais e temperados (VENKATESAN & KAPLAN, 1987).

A composição orgânica das águas e sedimentos da região antártica apresenta intrínseca relação com ciclo do carbono local, sendo que classes específicas de substâncias químicas permitem entender processos de produção, degradação, retrabalhamento e preservação da matéria orgânica associada ao ambiente em questão. Assim, nesta região, o papel principal dos lipídios é entender o ciclo do carbono e elementos associados (LAUREILLARD *et al.*, 1997).

Especificamente as Ilhas Deception e Pingüim, foco principal deste trabalho, apresentam algumas características singulares como presença de atividade vulcânica e existência de colônias de pingüins, que contribuem com grande quantidade de material para o ambiente.

Na Ilha Pingüim, o aumento da produtividade local, apresenta um ciclo bem definido, tendo início com os *blooms* de fitoplâncton entre os meses de dezembro e fevereiro (SKERRATT *et al.*, 1995). Este ciclo parece estar relacionado ao fluxo de nutrientes das pingüineiras existentes para o ambiente marinho costeiro. Assim, quando se considera que aporte de material ornitogênico está diretamente associado à produção de guano e conseqüentemente, ao número de indivíduos no período de procriação, espera-se que as flutuações na população de pingüins ao longo dos anos

possam estar registradas nos sedimentos de acordo com as variações nas concentrações de N e P assim como de esteróis característicos de organismos associados à produção primária (heterótrofos e bactérias).

O material fecal proveniente de pingüins de diferentes espécies apresenta o colesterol como o esteroide presente em maiores quantidades (< 90 %) (VENKATESAN & SANTIAGO, 1989). Desta maneira, as variações nas concentrações de colesterol ao longo das seções de um testemunho coletado próximo a pingüineiras podem refletir períodos de maior ou menor ocupação da região por estes animais.

Já na Ilha Deception, as erupções vulcânicas ocorridas nesta são responsáveis pela injeção de grandes quantidades de gases e material particulado inorgânico para a atmosfera (ARISTARAIN & DELMAS, 1998). Este material rico em ferro e com uma considerável contribuição de minerais aluminossilicatos e CO₂ (BALDWIN & SMITH JR., 2003) acaba por suprir a limitação por ferro (que atua como micronutriente essencial) imposta à produtividade primária.

Estas características peculiares acabam por permitir que a assinatura dos lipídios possa ser utilizada para identificar a presença e biomassa de certos organismos, assim como estrutura das comunidades existentes (SKERRATT *et al.*, 1995). Complementarmente, avaliar o efeito destes eventos (vulcanismo e a aporte de material oritogênico) na composição e concentração da matéria orgânica sedimentar, bem como na distribuição e fluxo da matéria orgânica depositada.

Embora estudos prévios envolvendo os esteróis tenham sido desenvolvidos na região Antártica (VENKATESAN & MIRSADEGHI, 1992; GREEN & NICHOLS, 1995), incluindo a região da Baía do Almirantado (MARTINS *et al.*, 2002, MARTINS *et al.*, 2005), estes foram concentrados na análise de sedimentos superficiais, restritos a um número pequeno de compostos e tiveram como objetivo principal avaliar a introdução de material fecal.

Outras regiões da Península Antártica, onde pesquisas brasileiras são desenvolvidas, não dispõem de informações a respeito de aspectos geoquímicos relacionados à contribuição biogênica de esteróis e a conversão da matéria orgânica em colunas sedimentares. Recentemente, apenas o trabalho de LAUREILLARD *et al.*, (1997) descreveu a distribuição de esteróis em testemunhos de sedimentos coletados próximos a regiões antárticas. Outros trabalhos, como o de TERNOIS *et al.*, (1998) e VILLINSKI *et al.*, (2008) analisaram, também nesta referida região, a composição das partículas retidas em armadilhas de sedimentos e nas camadas superficiais, respectivamente.

LAUREILLARD *et al.*, (1997) abordou 9 seções de um testemunho coletado no setor do Oceano Indiano na Zona Frontal Polar Antártica, a uma profundidade de

4.240m. Os autores verificaram que os lipídios parecem ser degradados durante a sedimentação, indicando a extensiva reciclagem dos lipídios lábeis na coluna d'água.

Já TERNOIS *et al.*, (1998), fez uso de armadilhas de partículas no setor do Oceano Indiano, Oceano Sul, com o objetivo de investigar a contribuição das fontes de matéria orgânica para o fluxo descendente e sazonalidade da produção na superfície da água. Estes autores verificaram que a natureza da matéria orgânica descendente tem uma variação sazonal significativa, tendo um incremento durante os períodos de primavera, como esperado.

VILLINSKI *et al.*, (2008), ao analisar sedimentos superficiais em 18 estações no Mar de Ross, Antártica, verificaram através da abundância e composição isotópica de esteróis e carbono orgânico total (COT), uma variação destes devido a 4 fontes para estes compostos. Estas incluem a assembléia do fitoplâncton característico do Mar de Ross, diatomáceas e consumidores associados, zooplâncton e processos associados com dinoflagelados heterotróficos.

Tendo em vista este cenário, este estudo visa ampliar a área de estudos dos esteróis na região de atuação do Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR) na Antártica, visto que a análise de colunas sedimentares de regiões externas a Baía do Almirantado foram realizadas. Estas agregaram, inclusive, outros parâmetros, como constituintes da matéria orgânica (fósforo), clorofila-*a* e suscetibilidade magnética aos cerca de 17 esteróis que se pretende analisar, o que torna esta proposta inédita em relação ao que já vem sendo desenvolvido.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral:

✧ Estudar a distribuição vertical de esteróis em testemunhos de sedimentos de regiões antárticas sujeitas a alterações ambientais pontuais e temporais causadas por atividade vulcânica (Ilha Deception) e introdução de material ornitogênico (Ilha Pingüim).

Objetivos específicos:

✧ Determinar a concentração de diferentes esteróis, a fim de elucidar as principais fontes marinhas da matéria orgânica sedimentar, associando a variação dos níveis na coluna sedimentar com os eventos históricos e características específicas de cada local.

✧ Utilizar os constituintes elementares da matéria orgânica (P) e os fitopigmentos (clorofila-a e feoftina) para evidenciar processos de variações no aporte de material ornitogênico, auxiliando na interpretação da concentração dos esteróis provenientes de múltiplas fontes.

✧ Utilizar as análises granulométricas de forma a complementar o entendimento da dinâmica da região Antártica na qual este trabalho se insere e auxiliar na explicação da distribuição vertical de esteróis e demais parâmetros nos testemunhos.

3. ÁREA DE ESTUDO

3.1. Ilha Deception

O Estreito de Bransfield corresponde a uma das regiões antárticas com maior incidência de vulcões em atividade. Em particular, a Ilha Deception, localizada na porção sudoeste deste estreito, caracteriza-se por ser o mais ativo dos vulcões situados nesta região (SOMOZA *et al.*, 2004).

A Ilha Deception (62°59' S 60°34' W) se constitui num cone vulcânico jovem datado do Quaternário (< 4 Ma), com diâmetro basal de 30 km e altitude máxima de 540 m (Mount Pound) (Figura 4). A ilha encontra-se inundada pelas águas do Estreito de Bransfield, sendo que a profundidade máxima de coluna d'água ocorre no centro da ilha, alcançando 167 m. As condições polares da região permitem uma rara conjugação entre vulcanismo e glaciação, criando condições ímpares de preservação do material piroclástico expelido pelas erupções em glaciares e nas regiões adjacentes.

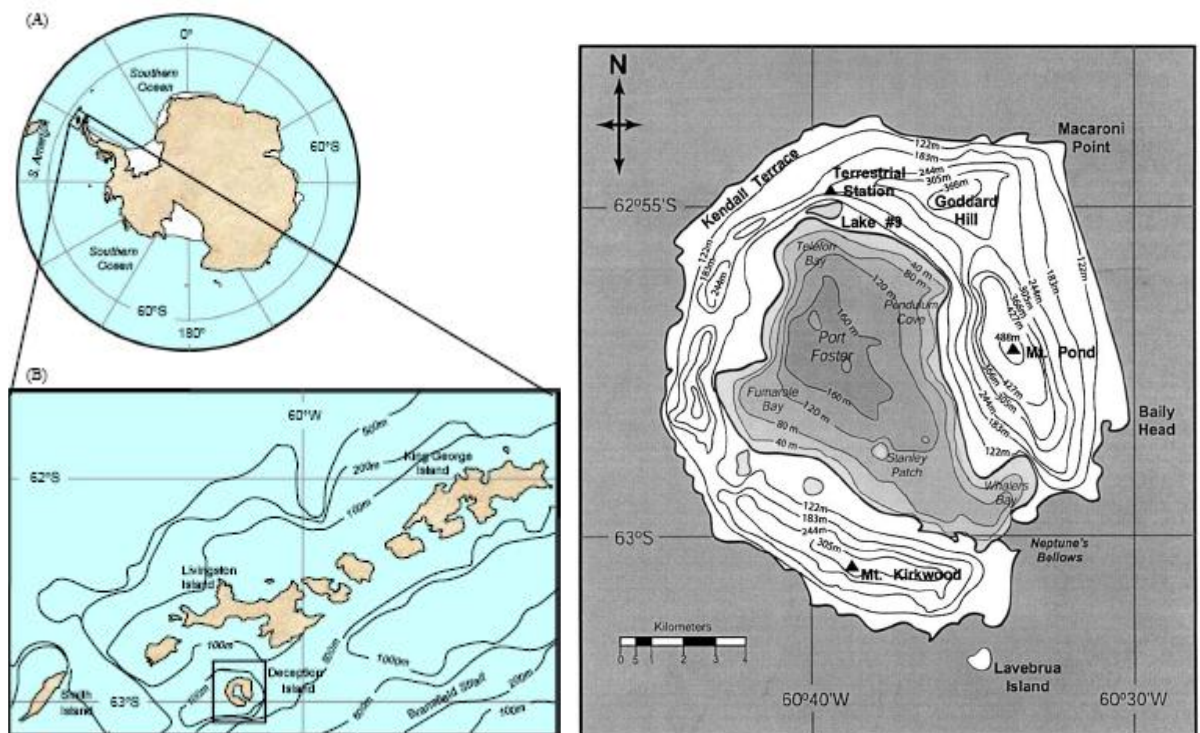


FIGURA 4 - MAPA DA ÁREA DE ESTUDO NA ILHA DECEPTION.
FONTE: BALDWIN & SMITH JR (2003); SMITH JR *et al.*, (2003).

Os mais recentes eventos de vulcanismo nesta ilha ocorreram em 1967, 1969, 1970 e 1987, sendo os três primeiros eventos responsáveis pela destruição de duas estações antárticas pertencentes ao Chile e ao Reino Unido. Desde 1986, a atividade

sísmica da ilha é monitorada para fins científicos e salvaguardar a vida humana, já que esta região recebe um grande número de navios de turismo.

Após as erupções, grande volume de sedimento é transportado na direção da baía pelas lavas vulcânicas, culminando no repentino derretimento da neve e gelo glacial. As condições turbulentas resultantes da mobilização e redistribuição das cinzas vulcânicas na direção de Port Foster (centro da ilha) foram observadas por mergulhadores entre 1972-1973 (GRAY *et al.*, 2003).

O trabalho de SOMOZA *et al.*, (2004) descreveu os principais eventos ocorridos nesta região apontando as conseqüências do ponto de vista morfológico. Estes autores identificaram três diferentes tipos de estruturas no fundo do mar e atribuíram estas como conseqüências da sedimentação vulcânica e escoamento causado pelo aquecimento e ebulição dos fluidos carregados de gás nos sedimentos, relacionando-as com os mais recentes eventos vulcânicos ocorridos (possivelmente nos anos de 1967, 1969 e 1970).

A atividade hidrotermal é freqüente e amplamente distribuída por toda a Ilha Deception como, por exemplo, em Fumarole Bay e Telefon Bay (Figura 4). Os principais componentes emitidos pelas fumarolas submarinas e sua abundância relativa são: CO₂ (75 - 90%), H₂S (0,3 – 0,9%) e N₂ (0,77 – 21,6%).

Anomalias térmicas de 7 a 15 °C têm sido medidas em águas superficiais dentro de pequenas baías ao redor de Port Foster. Estas altas temperaturas persistem por cerca de 30 m em direção ao centro da ilha, onde a temperatura média excede 3°C. Em Port Foster, entretanto, as temperaturas oscilam entre 0 e -1°C próximo a Neptunes Bellows, onde há o encontro com águas do estreito de Bransfield.

Profundas alterações nas comunidades de algas e no bentos foram identificadas e atribuídas aos eventos de perturbação vulcânica ocorridos no passado recente (GALLARDO *et al.*, 1999). A alta amplitude térmica, bem como a emissão de gases através das fumarolas ativas também são fatores que contribuem para a desestabilização de comunidades de organismos marinhos e, portanto, variações significativas no aporte de matéria orgânica biogênica.

Análises de clorofila-a, carbono orgânico e nitrogênio foram realizadas por BALDWIN & SMITH JR (2003), porém enfocaram apenas os sedimentos superficiais, de modo que estudos sobre estes parâmetros, bem como a distribuição dos esteróis em testemunhos ainda não foram desenvolvidos.

GRAY *et al.*, (2003) cita uma série de trabalhos em que a taxa de sedimentação pôde ser obtida com sucesso, o que atesta a viabilidade do uso de colunas sedimentares no estudo da distribuição de esteróis como indicadores da origem de matéria orgânica sedimentar nesta região.

3.2. Ilha Pingüim

A Ilha Pingüim ($62^{\circ}06' S$ $57^{\circ}56' W$), assim como a Ilha Deception, é uma formação vulcânica e está situada a sudeste da Ilha Rei George, próxima a saída da Baía do Almirantado (Figura 5), apresentando uma área de $1,7 \text{ km}^2$ e um diâmetro de $1,5 \text{ km}$. Segundo BIRKENMAJER (1982), o vulcão desta ilha é um estratocone recente, situado em uma plataforma basáltica da idade provável do Pleistoceno, situado na margem do Rift de Bransfield, separando as Shetland do Sul dos blocos da crosta terrestre da Península Antártica.

Na porção sul da ilha, encontra-se um cone vulcânico a 180 m de altura, chamado Deacon Peak, enquanto na porção leste uma segunda cratera (Petrel Crater) está preenchida com águas oceânicas (PFEIFER & PETER, 2004; SANDER *et al.*, 2007). Ambas as formações tiveram origem há poucas centenas de anos e embora sejam considerados atualmente vulcões inativos, apresentam um histórico recente de erupções, sendo a última com data provável de 1905.

No entanto, alguns autores acreditam que o presente estágio dormente desta Ilha vulcânica não pode durar por muito tempo e sugerem que seria do interesse científico medir seu fluxo de calor por um determinado período de tempo e analisá-lo (BIRKENMAJER, 1982).

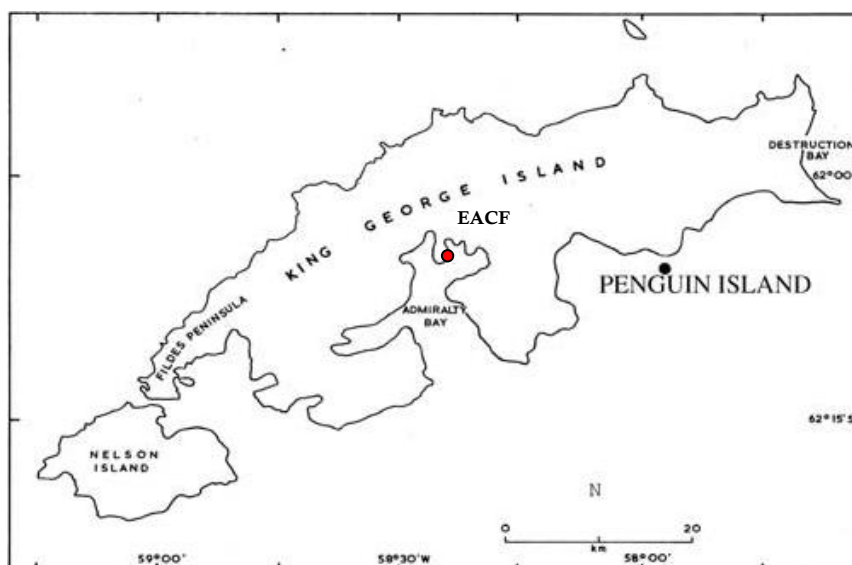
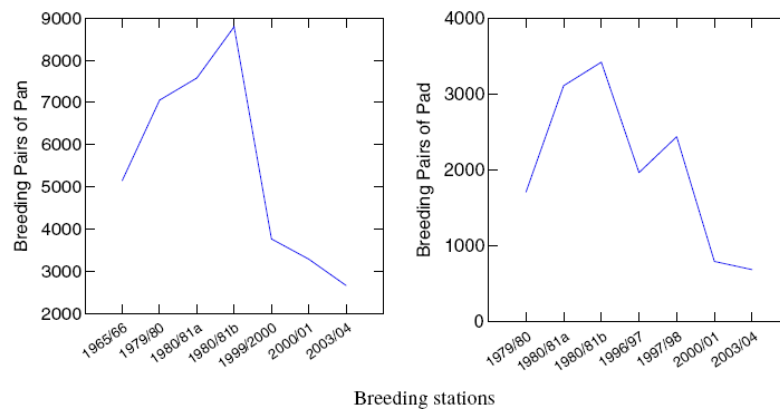


FIGURA 5 – ILHA REI GEORGE COM A LOCALIZAÇÃO DA ILHA PINGÜIM E A POSIÇÃO DA ESTAÇÃO ANTÁRTICA COMANDANTE FERRAZ (EACF).

CIAPUTA & SIERAKOWSKI (1999) apresentam dados sobre censos realizados em pingüineiras localizadas na Baía do Almirantado (ASMA 1) e em Lions Rump, próximo a Ilha Pingüim (ASPA 151) entre 1976 e 1996. Ainda, em um recente trabalho publicado por SANDER *et al.*, (2007), uma série temporal de dados de 40 anos sobre contagem de casais em ninhos de duas espécies (*Pygoscelis antarctica* e *Pygoscelis adeliae*) na Ilha Pingüim mostra as flutuações nestas populações ao longo dos anos (Figura 6), podendo estas informações serem úteis na interpretação dos perfis dos compostos relacionados com estas fontes.



**FIGURA 6 - NÚMEROS DE PARES REPRODUTIVOS DE *PYGOSCELIS ANTARCTICA* (Pan) E *PYGOSCELIS ADELIAE* (Pad) AO LONGO DOS ANOS, OBSERVADOS NA ILHA PINGÜIM.
FONTE: SANDER *et al.*, (2007)**

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Amostragem

As amostras foram coletadas durante a primeira fase de verão (nov-dez/07) da Operação Antártica XXVI (2007/08) a bordo no Navio Oceanográfico Ary Rongel.

Foram amostrados quatro testemunhos de sedimentos (com comprimento variando entre 7 a 18 cm), sendo 2 colunas sedimentares coletadas nas imediações da Ilha Pingüim e outras 2 na Ilha Deception, obtidos a partir de um amostrador do tipo *box corer*.

Tubos de PVC e alumínio (diâmetro interno de 10 cm) foram introduzidos na caixa do amostrador e o sedimento amostrado seccionado em parcelas variáveis entre 1 e 2 cm. Estas foram acondicionadas em bandejas de alumínio, previamente calcinadas, potes plásticos e frascos âmbar, para análises posteriores, como mostra a Figura 7.



FIGURA 7 - ABERTURA DOS TESTEMUNHOS LOGO APÓS A ETAPA DE CAMPO NA ESTAÇÃO BRASILEIRA COMANDANTE FERRAZ (EACF).

Como mencionado anteriormente, a Ilha Deception foi amostrada em dois diferentes pontos, sendo um deles nas imediações do Netuno Volcano (DCP-1, coordenadas 62°59'00"S/60°37'00"W) e outro em Fumarole Bay (DCP-2, coordenadas 62°57'56"S/60°39'59"W), a uma profundidade aproximada de 90 m (Figura 8C). Estes locais são caracterizados pela influência de processos deposicionais glaciais, e também por processos eólicos, retrabalhamento por ondas e correntes e deposição biológica (GRAY *et al.*, 2003), que acabam por depositar uma mistura de material fino e grosso.

A Ilha Pingüim foi amostrada em dois diferentes pontos, sendo um testemunho coletado ao Sul da ilha (PGI-1, coordenadas 62°06'37"S/57°56'38"W), e outro a Oeste, na porção externa da Baía Rei George (PGI-2, coordenadas 62°05'47"S/57°56'58"W), a uma profundidade aproximada de 20 a 30 m (Figura 8D).

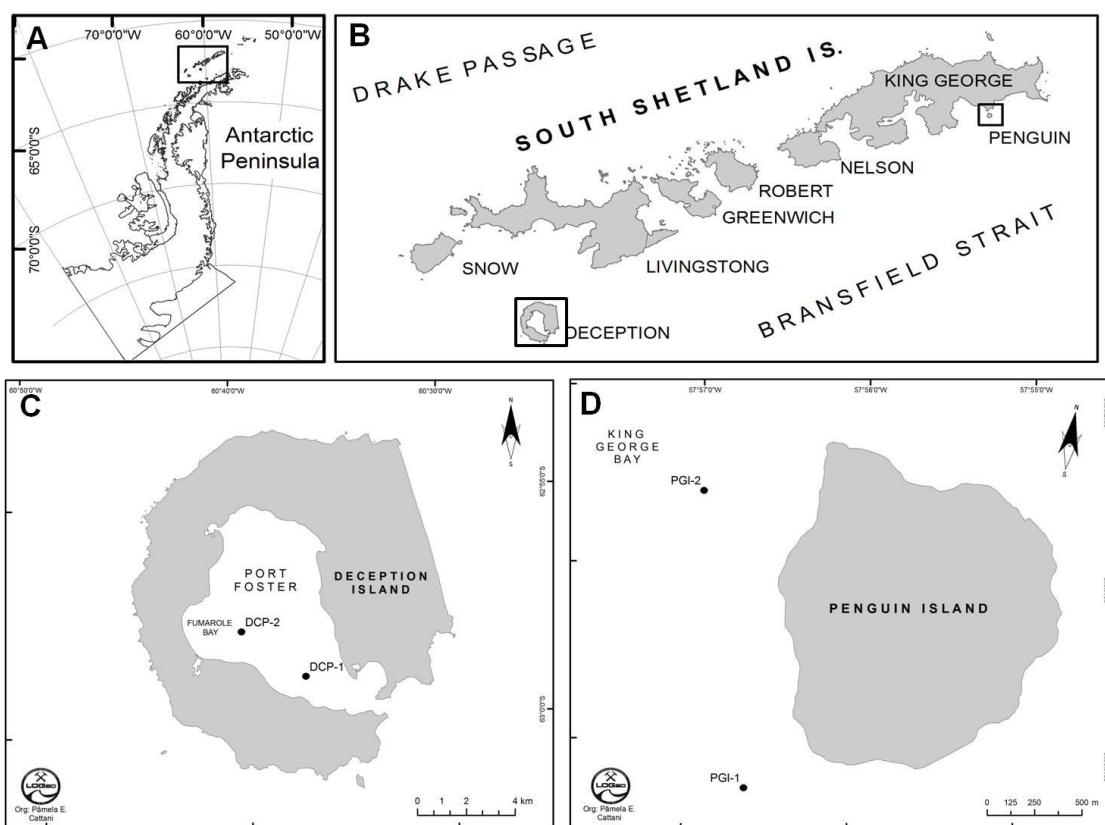


FIGURA 8 - MAPA COM A LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM: (A) PENÍNSULA ANTÁRTICA; (B) ILHAS SHETLAND DO SUL; (C) ILHA DECEPTION, COM DESTAQUE PARA OS PONTOS DCP-1 E DCP-2; (D) ILHA PINGÜIM, COM DESTAQUE PARA OS PONTOS PGI-1 E PGI-2.

FONTE: LABORATÓRIO DE OCEANOGRAFIA GEOLÓGICA

4.2. Método Analítico

4.2.1. Extração de esteróis

4.2.1.1 Limpeza vidraria

Toda a vidraria utilizada para a extração dos compostos foi previamente lavada para completa remoção de qualquer eventual interferente orgânico. Para tal, estas foram emersas por pelo menos 12 horas em solução contendo detergente alcalino (Extran[®] Merck), com posterior enxágüe em água corrente e água destilada. Após este procedimento, as mesmas foram secas por, aproximadamente, 1 hora em estufa a 150°C e em seguida calcinadas (protegidas por papel alumínio) a 450°C por 4 horas.

4.2.1.2 Reagentes e solventes

Como forma de assegurar a qualidade analítica deste estudo, os solventes utilizados na extração dos compostos e lavagem dos materiais (etanol, *n*-hexano e diclorometano – J.T. Baker[®]) possuem alto grau de pureza.

O mesmo critério de pureza é válido para os reagentes inorgânicos, utilizados como adsorventes, Alumina (Al₂O₃ – Merck[®]) e Sulfato de Sódio (Na₂SO₄ – J.T. Baker[®]), que foram previamente calcinados em forno mufla por 4 horas a 450°C e mantidos em dessecador sob vácuo, até o momento do uso, impedindo a hidratação dos adsorventes.

Em especial, a alumina (Al₂O₃) foi desativada com 5% de água deionizada (extraída 5 vezes com *n*-hexano, para assegurar a ausência de possíveis interferentes orgânicos) antes do seu uso nas colunas cromatográficas.

O cobre utilizado para eliminar a interferência do enxofre nas análises, foi previamente tratado antes do seu uso. Para tal estes foram emersos por alguns minutos em solução de ácido clorídrico (HCl 2 mol.L⁻¹), enxaguados com água destilada e, por fim, emersos em etanol.

4.2.1.3. Pré-processamento das amostras

Após o seccionamento das colunas sedimentares, as amostras obtidas foram liofilizadas no Laboratório de Química Orgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP) e maceradas utilizando almofariz e pistilo, sendo mantidas em frascos de vidros limpos e devidamente identificados, até o momento das análises em laboratório.

4.2.1.4. Procedimento analítico

As determinações de esteróis em sedimentos foram efetuadas no Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha (LaGPoM) do Centro de Estudos do Mar da Universidade Federal do Paraná (CEM/UFPR) pelo método analítico descrito em KAWAKAMI & MONTONE (2001), sumarizado na Figura 9.

Este consistiu em partir, para cada amostra, de 20,0000 g de sedimento seco, para posterior extração em Soxhlet com 70 mL de etanol P.A. e cobre por 8 horas. Para cada frasco de extração foi adicionado 100 μL de 5α -colestano ($10 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$), utilizado como padrão *surrogate*.

Ao término do tempo de extração, o extrato foi concentrado até 2 mL num evaporador rotativo a vácuo, sendo submetido à cromatografia de adsorção (*clean-up*) em uma coluna contendo 2,0 g de alumina (5% desativada) e sulfato de sódio. Eluiu-se a coluna com 15 mL de etanol destilado, recolhendo-se uma única fração. O extrato resultante foi concentrado a aproximadamente 2 mL, em evaporador rotativo a vácuo e o volume obtido transferido para frascos afunilados com tampas esmerilhadas, onde foi evaporado com nitrogênio até a *secura*.

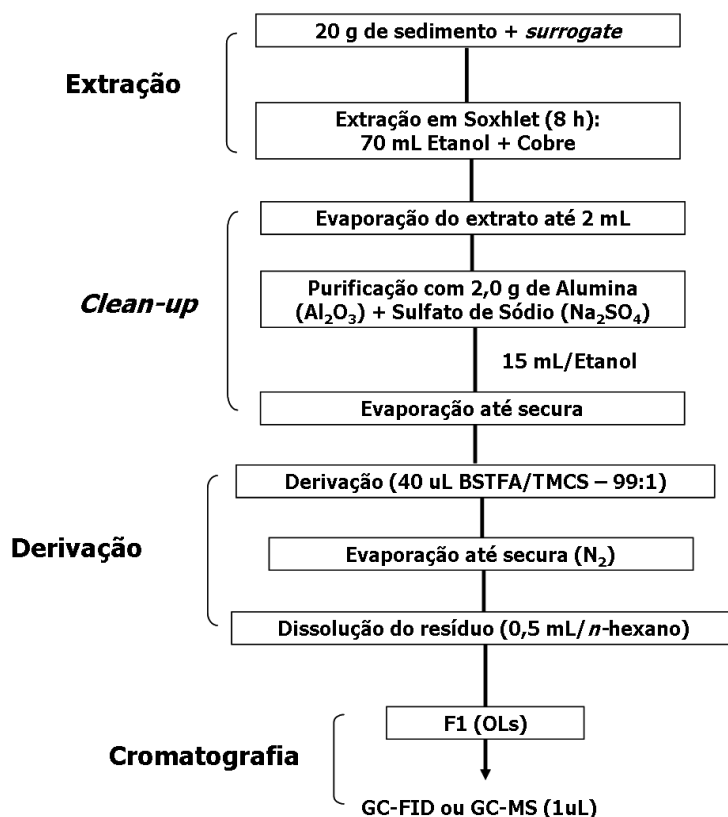


FIGURA 9 - FLUXOGRAMA COM O PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA A EXTRAÇÃO DOS ESTERÓIS.

Em seguida, adicionou-se 40µL do reagente N,O-bis(trimetil-silil-trifluoroacetamida)/trimetil-cloro-silano (BSTFA/TMCS – 99:1 - Supelco) para a reação de derivação, que ocorre a uma temperatura aproximada de 70°C, por um período de 90 minutos, em banho maria. Ao término da reação, este é evaporado com nitrogênio até a secura, sendo o extrato final dissolvido em *n*-hexano e transferido para ampolas de 0,5 mL, para posterior leitura em cromatografia gasosa.

A reação de derivação consiste na conversão dos esteróis a ésteres trimetil-silícicos através da substituição do hidrogênio da hidroxila (-OH) da posição 3 dos esteróis por um grupo trimetil-silícico (-Si(CH₃)₃) do reagente utilizado (Figura 10), tornando os compostos mais voláteis, aumentando resolução por cromatografia gasosa (LOURENÇO, 2003)

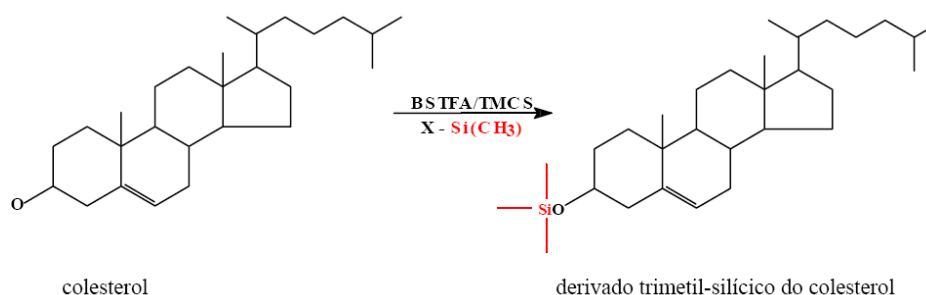


FIGURA 10 - REAÇÃO DE DERIVAÇÃO DOS ESTERÓIS.
FONTE: MARTINS, 2001

4.2.1.5. Análise cromatográfica

A mistura dos esteróis na forma de derivados trimetil-silícicos foi resolvida através da injeção de 2 μL da amostra em um cromatógrafo a gás, equipado com um detector de ionização de chama (GC-FID) e uma coluna cromatográfica Agilent 122-50-32 (DB5), com dimensões de 30,0 m x 250 μm x 0,25 μm d.i.

A identificação dos compostos foi realizada através da comparação com soluções de padrões externos, que contem a maioria dos esteróis de interesse (com concentrações de 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; e 30,0 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$) e que, juntamente com as amostras, foram derivadas e injetadas, constituindo a curva de calibração. A Figura 11 mostra o cromatograma de um dos pontos da curva de calibração utilizada (5,0 $\text{ng. } \mu\text{L}^{-1}$). Para tal, os picos dos compostos foram integrados através do programa HP Chemstation (3365), determinando o fator de resposta de cada composto em relação ao padrão *surrogate* (5 α -colestano), sendo que para os tempos de retenção dos padrões externos coincidentes com o verificado nas amostras, foram considerados como sendo dos mesmos compostos.

O índice de correlação linear de Pearson foi igual ou superior a 99,5% ($r^2 = 0,995$) nas curvas de calibração de cada um dos compostos analisados.

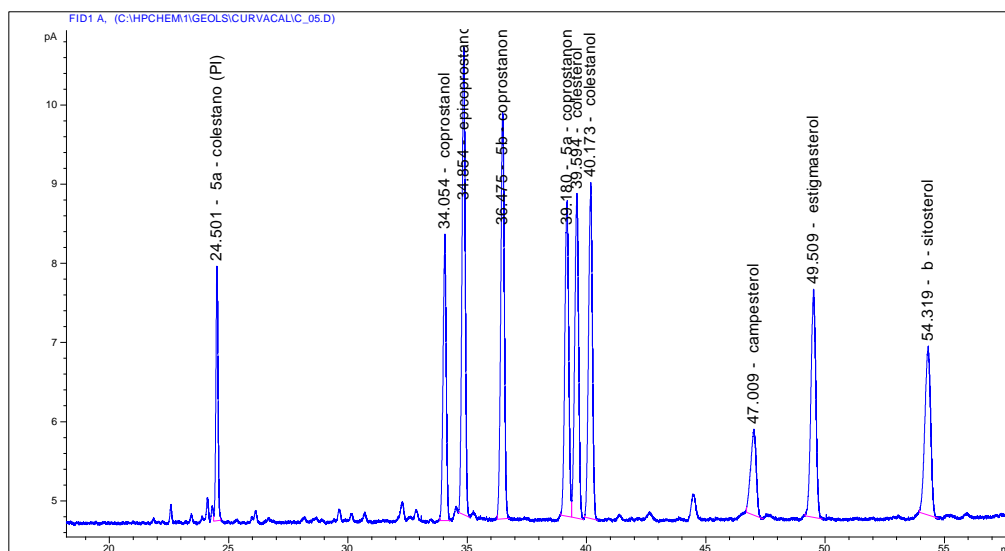


FIGURA 11 - CROMATOGRAMA DA CURVA DE CALIBRAÇÃO (CONCENTRAÇÃO DE 5,0 $\text{ng. } \mu\text{L}^{-1}$), COM OS PICOS DOS COMPOSTOS ANALISADOS.

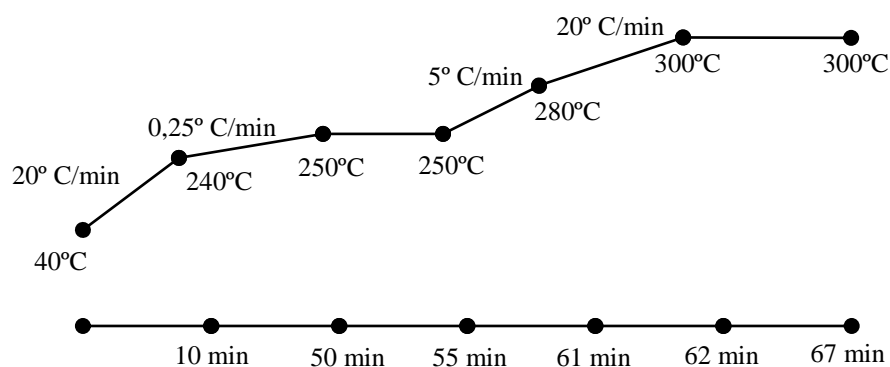
Para a quantificação das amostras, considerou-se a área de cada composto multiplicada pelo fator de resposta do mesmo presente na curva de calibração, em relação à razão massa/área do padrão *surrogate*, adicionado em cada amostra no início de cada extração (MARTINS, 2001).

A confirmação daqueles compostos que não se dispõe de padrões (como é o caso dos compostos *parentais*: dehidrocolesterol ($27\Delta^{5,22E}$), brassicasterol ($28\Delta^{5,22E}$), dinosterol ($30\Delta^{22}$) e das moléculas saturadas: dehidrocolestanol ($27\Delta^{22E}$), brassicastanol ($28\Delta^{22E}$), campestanol ($28\Delta^0$), estigmastanol ($29\Delta^{5,22E}$) e sitostanol ($29\Delta^0$), foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS).

A quantificação destes compostos foi baseada no fator de resposta do esteroi parental ou saturado imediatamente inferior ou superior em termos de massa molar. Por exemplo, na quantificação do dehidrocolesterol e brassicasterol, utilizou-se o fator de resposta do colesterol, enquanto para dehidrocolestanol e brassicastanol, utilizou-se o fator de resposta do colestanol.

Aliado a esta técnica de quantificação e identificação, assumiu-se que por serem quimicamente semelhantes é possível prever que o comportamento destes compostos ao longo de todo procedimento analítico seja semelhante ao respectivo esteroi avaliado (MARTINS, 2006).

As condições vigentes durante a realização das análises cromatográficas no GC-FID e GC-MS, de modo que resolvessem todos os compostos pertinentes ao estudo, encontram-se sumarizadas na rampa de aquecimento (Figura 12).



GC-FID

GC-MS

- Volume da injeção: 1,0 μL
- Modo de injeção: Splitless/ H_2
- Temperatura do injetor: 300°C
- Temperatura do detector: 325°C
- Fluxo dos gases do detector:
 - 40 ml. min^{-1} (H_2)
 - 450 ml. min^{-1} (Ar)
 - 45 ml. min^{-1} (N_2)

- Volume da injeção: 1,0 μL
- Temperatura do injetor: 280°C
- Temperatura da interface: 300°C
- Temperatura da fonte de íons: 230°C
- Fluxo do gás de arraste: 1 mL/min (He)
- Modo de injeção: sem divisão de fluxo
- Multiplicadora de elétrons: 70 e.V
- Faixa de massas (m/z): 40 a 550 u.m.a (3 scan/s)

FIGURA 12 - CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS VIGENTES DURANTE A DETERMINAÇÃO DOS ESTERÓIDES NO GC-FID e GC-MS.

4.2.2. Validação do método analítico

4.2.2.1. Controle analítico

Segundo MARTINS (2005), o método analítico adotado pode ser verificado através da avaliação de parâmetros tais como brancos de extração, recuperação do padrão *surrogate* e recuperação dos padrões externos (branco *spike* e sedimento *spike*), que devem, obrigatoriamente, serem realizados conjuntamente com as etapas de extração e *clean-up* das amostras.

Foi adotado o critério da extração de um branco (adsorvente sulfato de sódio) a cada lote de 10 amostras, a fim de testar a interferência dos reagentes, constituindo os brancos de extração.

A recuperação do padrão surrogate relaciona a quantidade de padrão adicionado no início e a quantidade obtida ao término do processo, sendo importante na determinação dos compostos, uma vez que através deles é possível uma correção quanto a perdas durante o processamento laboratorial das amostras, para posterior leitura em cromatografia gasosa.

Os valores aceitáveis que norteiam esta avaliação ficam dentro de uma ampla faixa (variável de 40 a 150% segundo QIAN & JACKSON (1997)), devido ao comportamento particular que cada composto apresenta ao longo de todo processo laboratorial.

A recuperação dos padrões externos tem por objetivo verificar o comportamento dos compostos a serem estudados nas matrizes sulfato (Na_2SO_4) e sedimentos. Para tal, adiciona-se uma quantidade (massa) definida de padrões externos nas amostras de branco de laboratório (branco *spike*) e amostra (sedimento *spike*). Assim, a diferença entre a concentração dos compostos no branco *Spike* (coprostanol, epicoprostanol, coprostanona, colestano, colesterol, colestanol, campesterol, estigmasterol e sitosterol) e branco de extração (assim como na amostra adicionada e amostra extraída normalmente) deve corresponder à quantidade em massa de padrões externos adicionada no início do processo. Neste estudo, especificamente, foi realizado um teste metodológico, com dois brancos *spike* e dois sedimentos *spike*, para o conjunto total de amostras de cada ilha amostrada.

Também se aplica nesta avaliação a precisão analítica, que tem por objetivo mostrar a eficiência e repetibilidade do método empregado, através do cálculo do desvio padrão relativo de replicatas de sedimento. Estas também foram extraídas

concomitantemente com as amostras reais, sendo realizado um teste de replicabilidade para cada localidade amostrada (Ilha Deception e Ilha Pingüim).

A performance (eficiência) do GC-FID em diferentes concentrações foi avaliada diretamente através da razão entre a área do padrão externo e a área do padrão *surrogate* (A^*) e a concentração do padrão externo utilizado na curva de calibração (A^*/C_{pe}), enquanto que os fatores de resposta foram avaliados indiretamente, uma vez que são levados em consideração para o cálculo da eficiência do equipamento.

4.2.2.2. Avaliação do método

Os resultados para os brancos de extração demonstraram a ausência de qualquer interferência para a maioria dos compostos analisados, exceto para dehidrocolesterol ($27\Delta^{5,22E}$) e colesterol ($27\Delta^5$), onde a concentração média destes compostos nos brancos foi, respectivamente, $(0,06 \pm 0,03)$ e $(0,05 \pm 0,02) \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Estes valores foram descontados das concentrações obtidas nas amostras analisadas, como pode ser observado no cromatograma obtido em um branco de extração (Figura 13).

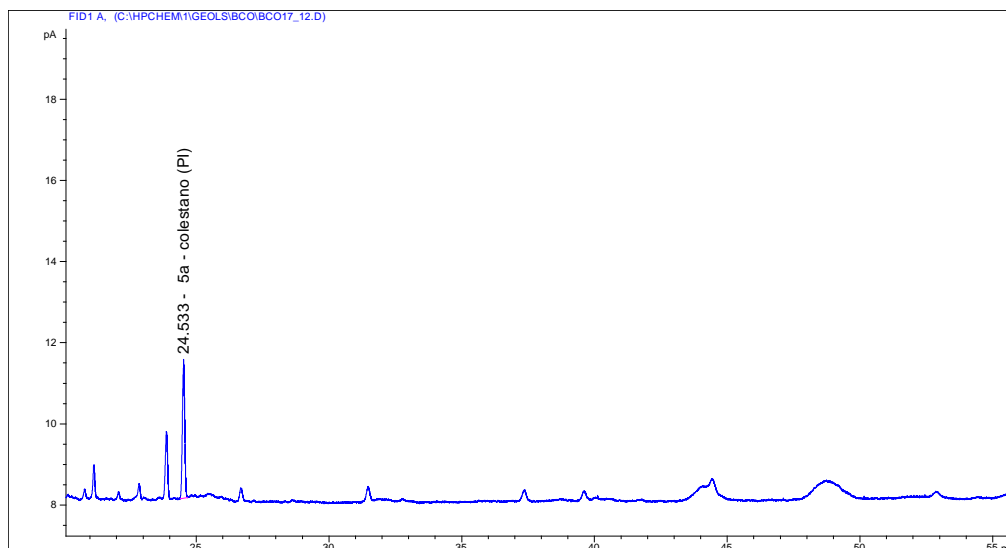


FIGURA 13 - CROMATOGRAMA DE UM BRANCO DE EXTRAÇÃO, MOSTRANDO A AUSÊNCIA DE INTERFERÊNCIAS SIGNIFICATIVAS.

Na avaliação da recuperação dos padrões externos, do total de 4 amostras de brancos *spike* e 4 amostras de sedimentos *spike* extraídas, foram utilizados os 3 melhores resultados de cada um deles. Estes resultados demonstraram que 100% dos compostos foram satisfatoriamente recuperados, com valores médios dentro da faixa aceitável entre 40 e 150% estabelecida por QIAN & JACKSON (1997), assegurando a

confiabilidade dos resultados apresentados. As Figuras 14 e 15 apresentam estes resultados com as faixas dos valores aceitáveis para a recuperação dos padrões externos.

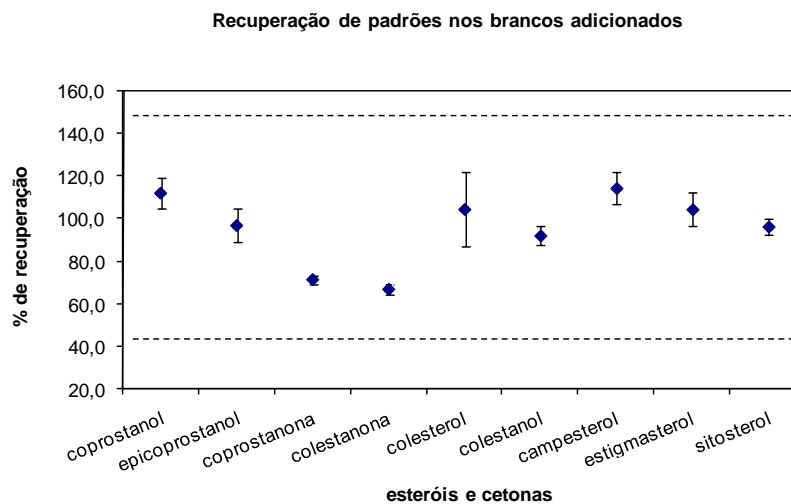


FIGURA 14 – PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DOS PADRÕES EXTERNOS ADICIONADOS NOS BRANCOS (MATRIZ Na_2SO_4), COM AS FAIXAS DE VALORES ACEITÁVEIS (40 A 150%).

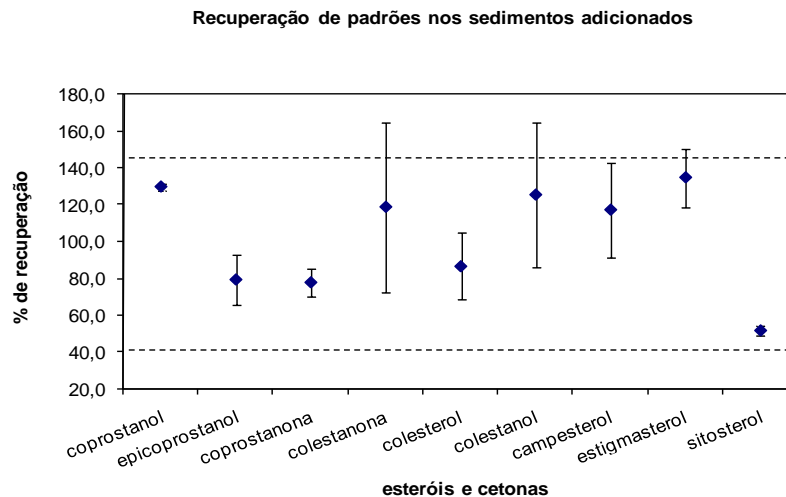


FIGURA 15 - PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO DOS PADRÕES EXTERNOS ADICIONADOS NOS SEDIMENTOS (MATRIZ SEDIMENTO), COM AS FAIXAS DE VALORES ACEITÁVEIS (40 A 150%).

Quanto à recuperação do padrão *surrogate*, das 62 amostras de sedimentos extraídas (incluindo sedimentos *spike*), apenas 5% (N = 3) delas ficaram acima dos valores estabelecidos (40 a 150%) e 2% (N = 2) abaixo, com valor médio de recuperação de $106,6\% \pm 16,0$. Quanto à recuperação nos brancos de extração (incluindo brancos *spike*), pode-se dizer que todos os 12 brancos tiveram valores

condizentes com a faixa de valores estabelecido, apresentando uma média de recuperação de $94,5\% \pm 13,1$.

A repetibilidade do método foi testada através da extração de 4 replicatas de sedimento em cada uma das ilhas amostradas. Segundo DENOUX *et al.*, (1998), o método é considerado confiável quando 80% dos compostos analisados encontram-se dentro da faixa pré-estabelecida, ou seja, desvio padrão relativo inferior a 25 %. Diante disso, pode-se ratificar a qualidade analítica destes dados, uma vez que para as réplicas da Ilha Deception, 87% dos compostos analisados estiveram dentro desta faixa, enquanto que nas réplicas da Ilha Pingüim, 94% dos compostos encontram-se dentro desta (Tabela 1).

TABELA 1- CONCENTRAÇÃO MÉDIA (\pm DESVIO PADRÃO) E DESVIO PADRÃO RELATIVO (%) PARA CADA COMPOSTO, EM CADA TESTE REALIZADO.

Valores sublinhados referem-se àqueles que apresentaram desvio padrão relativo superior a 25%

	<i>Deception</i>		<i>Pingüim</i>	
	Média \pm DP	DP relativo (%)	Média \pm DP	DP relativo (%)
coprostanol	0,013 \pm 0,002	15,4	0,075 \pm 0,008	10,7
epicoprostanol	0,020 \pm 0,005	25,0	0,026 \pm 0,003	11,5
coprostanona	0,178 \pm 0,053	<u>29,6</u>	0,572 \pm 0,118	20,6
dehidrocolesterol	ND	ND	0,284 \pm 0,039	13,7
dehidrocolestanol	0,042 \pm 0,008	19,0	0,100 \pm 0,029	<u>29,0</u>
colestonona	0,102 \pm 0,025	24,5	0,391 \pm 0,059	15,1
colesterol	2,137 \pm 0,438	20,5	1,780 \pm 0,250	14,0
colestonol	0,154 \pm 0,014	9,1	0,330 \pm 0,065	19,7
brassicasterol	0,196 \pm 0,059	<u>29,9</u>	0,436 \pm 0,099	22,7
brassicastanol	ND	ND	0,282 \pm 0,047	16,7
campesterol	1,203 \pm 0,078	6,5	0,206 \pm 0,015	7,3
campestanol	0,115 \pm 0,003	2,6	0,359 \pm 0,054	15,0
estigmasterol	0,131 \pm 0,011	8,4	0,282 \pm 0,053	18,8
estigmastanol	0,097 \pm 0,004	4,1	0,245 \pm 0,054	22,0
sitosterol	1,061 \pm 0,209	19,7	1,965 \pm 0,382	19,4
sitostanol	0,079 \pm 0,007	8,9	0,203 \pm 0,027	13,3
dinosterol	0,401 \pm 0,003	0,7	0,355 \pm 0,088	24,8

Quanto à performance (eficiência) do GC-FID, os valores do desvio padrão relativo variaram entre 14,3% (estigmasterol - $29\Delta^{5,22E}$) e 20,0% (coprostanol - $27\Delta^0$), sendo estes inferiores ao valor aceitável (20%) proposto por LEITE (1996), exceto para o campesterol ($28\Delta^5$), que apresentou um valor acima deste.

4.2.3. Suscetibilidade magnética

Os eventos de vulcanismo são caracterizados por disponibilizar grandes quantidades de ferro para o ambiente. Uma vez que o ferro corresponde ao metal com melhor resposta quanto ao magnetismo (HIGGITT *et al.*, 1991), a determinação da suscetibilidade magnética pode auxiliar na identificação da introdução de material proveniente de eventos de vulcanismo, visto que estes acontecimentos são precedidos por aportes significativos de metais magnéticos.

A suscetibilidade magnética foi analisada nos testemunhos coletados com tubos de PVC em todos os pontos amostrados, em intervalos de 1,0 cm, através de um medidor de suscetibilidade magnética Bartington MS 2C, no Laboratório de Sedimentologia e Estratigrafia do IOUSP.

As seções de base e topo dos testemunhos PGI-1 e PGI-2 (profundidades de 0-3 cm e de 13-18 cm) não foram consideradas durante o processamento dos dados por estarem posicionadas na interface sedimento-ar, o que leva a resultados incorretos quanto à medida deste parâmetro.

4.2.4. Fósforo total

As análises de fósforo total são importantes uma vez que os dados deste constituinte da matéria orgânica (P) e a concentração de esteróis podem ser contrastados com os dados obtidos nos censos realizados pelo trabalho de SANDER *et al.*, (2007). Assim, é possível avaliar a aplicabilidade destes parâmetros na identificação e caracterização da origem da matéria orgânica sedimentar destas regiões e inferir sobre a colonização da Ilha Pingüim em períodos remotos àqueles em que os estudos observacionais foram conduzidos.

As determinações de fósforo total foram realizadas de acordo com método descrito em ASPILA *et al.*, (1976), utilizando a estrutura do Laboratório de Biogeoquímica Marinha do CEM/UFPR.

Para tal, foram calcinados 0,2000 g de sedimento seco em forno mufla (450 °C) por 2 horas. Em seguida, as mesmas foram submetidas a tratamento com ácido clorídrico (10 mL de HCl 1 mol.L⁻¹) por 16 horas, sob uma mesa agitadora, e posteriormente centrifugadas a 2.500 rpm por 15 minutos.

Após o término deste procedimento, foi retirada uma alíquota de 0,5 mL do extrato e diluído em 19,5 mL de água deionizada (diluição de 40), quando as amostras apresentavam coloração visivelmente mais escura, ou ainda, 1 mL do extrato em 19 mL de água deionizada (diluição de 20), quando as amostras estavam com coloração visivelmente mais clara. Por fim, as mesmas foram submetidas à análise colorimétrica, seguindo método descrito em GRASSHOFF *et al.*, (1983).

Para quantificação das concentrações de fósforo total, foi construída uma curva de calibração, a partir da qual se obtém uma equação que relaciona concentração vs absorvância. Este procedimento consiste em partir de uma solução estoque de KH_2PO_4 ($10.000 \mu\text{mol.L}^{-1}$) e realizar diluições seqüenciais com o intuito de chegar nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 e 25,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$; enquanto que para a concentração “zero”, referente ao branco, utilizou-se somente de água deionizada.

Da mesma forma que feito nas amostras de sedimento, foi adicionado HCl 1 mol.L^{-1} em todas as concentrações da curva de calibração, sendo nestas últimas, proporcional à diluição dos extratos. Cada concentração foi analisada em triplicata, de acordo com a análise colorimétrica descrita por GRASSHOFF *et al.*, (1983).

A partir da curva construída, determinou-se a equação que permitiu calcular os teores de fósforo total. O coeficiente de correlação linear dessa equação (R^2) foi de 1,00 e a equação é expressa por $y = 0,1121 \cdot x + 0,0011$, onde y corresponde a absorvância e x equivale a concentração de fósforo.

Por fim, para avaliar a reprodutibilidade do método, fez-se a extração em sete réplicas de uma mesma amostra, possibilitando que fosse estimado o percentual médio de desvio padrão das análises.

Os resultados demonstraram que a média de concentração do fósforo total neste teste foi de $684,33 \pm 25,20 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Tabela 2). Foi encontrado um desvio padrão relativo de 3,68%, sendo este adotado como a variabilidade do método.

TABELA 2 - RESULTADOS DO TESTE DE REPRODUTIVIDADE DO MÉTODO DA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL.

Réplica	[] P ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	[] Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
A	720,42			
B	725,72			
C	698,08			
D	618,89	684,33	25,20	3,68
E	670,39			
F	676,02			
G	656,15			

4.2.5. Fitopigmentos (clorofila-a e feoftina)

Os fitopigmentos são moléculas presentes em todos os grupos de vegetais e freqüentemente são adotados como indicadores de bioprodução. Essas características, aliadas ao fato de que grande parte dos esteróides analisados neste estudo é proveniente destas fontes, tornam as análises deste parâmetro essenciais para auxiliar na interpretação sobre o aporte de matéria orgânica de origem marinha, de forma a complementar todos os demais dados obtidos neste estudo.

Para as análises dos fitopigmentos clorofila-a e feoftina, pesou-se aproximadamente 1,000 g de sedimento úmido em tubos de ensaio, com posterior extração em acetona P.A. (90% em água). Depois da adição deste reagente, as amostras foram homogenizadas em um agitador para tubos e levadas para o freezer, onde permaneceram por no mínimo 24 horas. Após este período de extração as amostras foram centrifugadas a 2500 rpm por 20 minutos e seguiu-se com a leitura por espectrofotometria nos comprimentos de onda de 750 e 655 nm, no Laboratório de Biogeoquímica Marinha do CEM/UFPR, antes e após a adição de HCl 1 mol.L⁻¹. A diferença entre as absorvâncias da amostras que não receberam ácido e entre as acidificadas fornece os níveis de clorofila-a (SUNBÄCK, 1983).

4.2.6. Análise granulométrica

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Oceanografia Geológica do CEM-UFPR, com determinação das frações finas pelo método da pipetagem e das frações grossas por peneiramento a seco, conforme descrito por SUGUIO (1973), com modificações. A análise baseia-se nas seguintes etapas:

a) A preparação das amostras consiste em, a partir da amostra úmida, eliminar a matéria orgânica através da combustão por peróxido de hidrogênio (H₂O₂ - 30 v), com posterior secagem. Aproximadamente 50,000 g do sedimento seco e já sem matéria orgânica, são desagregados com água destilada e antifloculante (pifosfato de sódio - Na₄P₂O₇) em um agitador mecânico.

b) A medição propriamente dita (pipetagem e peneiramento), com quantificação das frações granulométricas consiste em separá-las por lavagem, utilizando água destilada sobre uma peneira de malha 0,062 mm. O material que atravessa a peneira foi utilizado para a pipetagem (intervalos de 1 ϕ (ϕ)), enquanto que aquele retido na

peneira foi seco e levado para peneiramento (intervalos de $\frac{1}{2} \phi$ (ϕ)). O peneiramento foi realizado de forma mecânica, fazendo uso do equipamento *rot-up*, durante 5 minutos, em peneiras com malhas variando de $-1,5 \phi$ (ϕ) a 4ϕ (ϕ). O material retido em cada uma destas peneiras foi pesado em balança analítica.

Posteriormente foram extraídos os parâmetros granulométricos estatísticos (media, mediana, assimetria, curtose e desvio padrão) pelo método de FOLK & WARD (1954) com o *Software Sysgran* (CAMARGO, 2006).

4.3. Tratamento estatístico

Foram realizadas Análises dos Componentes Principais (ACP) utilizando as concentrações absolutas dos compostos (variáveis) pelas seções dos testemunhos (objetos), através do *Software R 2.10.1*, para cada coluna sedimentar. O diagrama da ACP obtido foi baseado na matriz de correlação entre as variáveis.

Complementarmente, plotou-se as concentrações dos compostos (representadas pelos autovetores obtidos pela ACP) pelas seções dos testemunhos, de maneira a obter uma distribuição vertical que representasse de forma geral todos os compostos, com o aumento da profundidade.

Também foram realizadas análises dos coeficientes de correlação de Pearson (r , $p < 0,05$), através do *Software Statistica 6.0*, entre os parâmetros: esteróis biogênicos e fecais, clorofila-*a* e feoftina, fósforo total, porcentagem de finos (siltes e argilas), média das razões estenol/estanol e suscetibilidade magnética em cada testemunho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Pigmentos – clorofila-a e feoftina

De acordo com os resultados obtidos para os testemunhos da Ilha Deception é possível notar que a distribuição vertical destes apresentou-se ligeiramente diferente da verificada nos testemunhos da Ilha Pingüim, o que poderia ser explicado pela própria conformação geológica do local, historicamente sujeita a aportes de material vulcânico (Figura 16A e 16B). Estes aportes podem alterar a produção e conseqüente deposição da matéria orgânica nos sedimentos, com posterior inversão das tendências normais de distribuição vertical dos fitopigmentos, fato verificado especialmente nos sedimentos do testemunho DCP-1. Acredita-se, ainda, que estes resultados também possam apresentar uma relação com mudanças na granulometria, que remetem à diferenças no aporte de material para o meio ou mesmo com o retrabalhamento promovido pelos organismos bênticos.

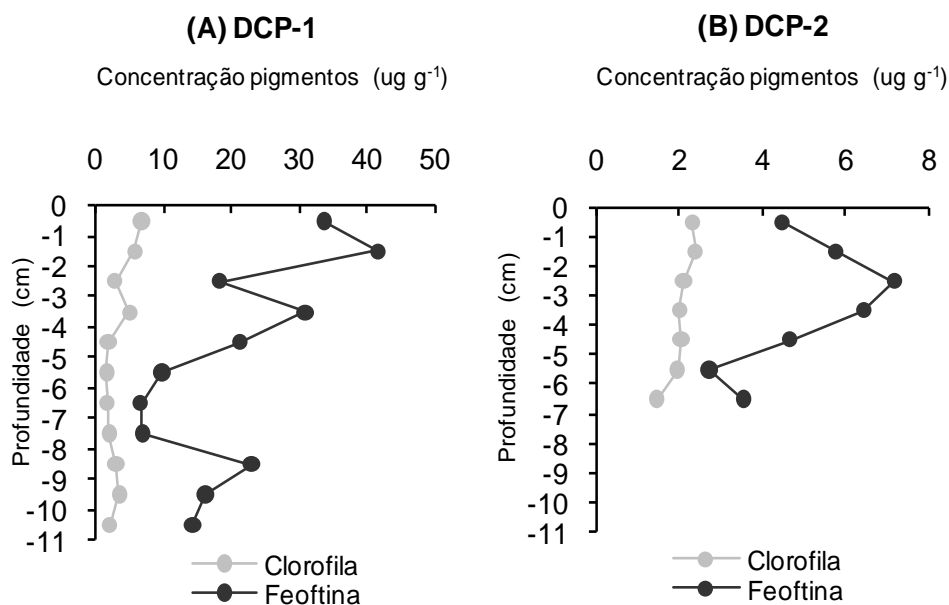


FIGURA 16 - PERFIS VERTICAIS DA DISTRIBUIÇÃO DE FITOPIGMENTOS NOS SEDIMENTOS DA ILHA DECEPTION: (A) DCP-1; (B) DCP-2 (NOTAR AS ESCALAS DIFERENTES).

Sabe-se que a produtividade biológica na região Antártica pode ser limitada por uma falta generalizada de ferro ou a sua disponibilidade na zona eufótica (SMITH *et al.*, 2008), os eventos de vulcanismo em determinados períodos ou, ainda, o aporte de material continental, podem suprir esta carência, favorecendo a produção primária.

Este fato pode justificar os incrementos nas concentrações dos pigmentos verificados em determinadas profundidades das colunas sedimentares desta Ilha, como em 0-1 cm, 3-4 cm, 8-9 cm e 9-10 cm para DCP-1 e 1-2 cm e 2-3 cm para DCP-2 (Figura 16).

Os valores encontrados em DCP-1 refletem uma elevada produtividade, que pode ser decorrente de um maior aporte de nutrientes ou mesmo maior influência de material continental. Já em DCP-2 o perfil praticamente homogêneo da clorofila-a assemelha-se ao encontrado para o diâmetro médio dos grãos, o que poderia justificar tal comportamento.

Apesar da dificuldade encontrada na interpretação dos perfis verticais DCP-1 e DCP-2, pode-se dizer que os níveis de feoftina obtidos em DCP-2 seguiram o padrão já verificado para a região, onde BALDWIN & SMITH JR (2003), ao analisar sedimentos superficiais, encontraram valores médios oscilando entre 10 e 25 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco). Considerando que no presente trabalho foi utilizado peso úmido, o que poderia diluir as concentrações destes pigmentos em oposição ao peso seco, pode-se dizer que os valores são comparáveis, já que em DCP-2 os valores superficiais estiveram entre 4,5 e 7,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso úmido).

Os perfis verticais gerados para os testemunhos da Ilha Pingüim demonstram que as maiores concentrações nos pigmentos foram verificadas no topo de PGI-1 e PGI-2, com posterior diminuição em direção a base. Este padrão sugere que o material está em constante degradação durante o processo de sobreposição das camadas sedimentares (Figura 17A e 17B) e que as condições ambientais favoreceram o crescimento algal em determinados períodos.

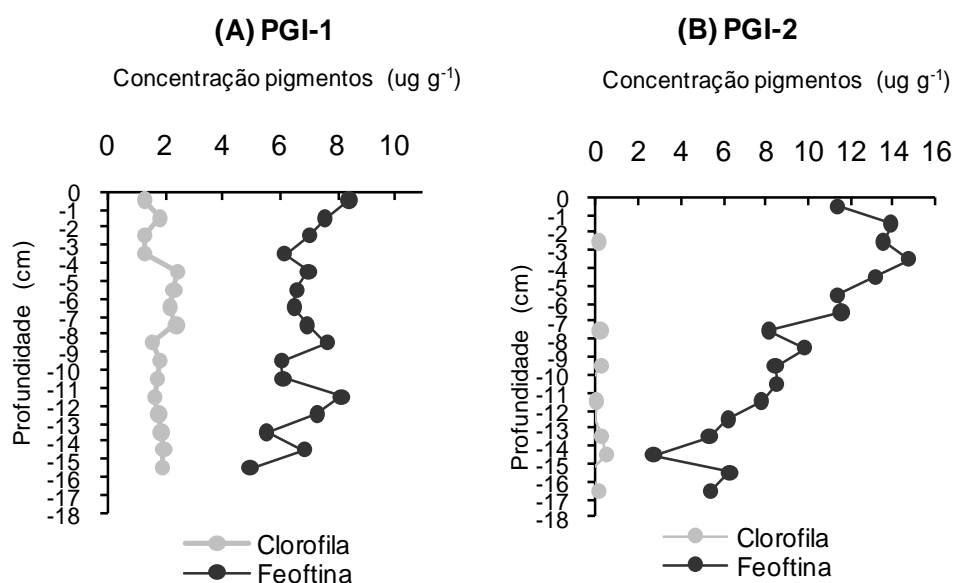


FIGURA 17 - PERFIS VERTICAIS DA DISTRIBUIÇÃO DE FITOPIGMENTOS NOS SEDIMENTOS DA ILHA PINGÜIM: (A) PGI-1; (B) PGI-2 (NOTAR AS ESCALAS DIFERENTES).

Esta produção provavelmente foi favorecida pelos fatores que regulam a produção primária neste tipo de ambiente (luz, temperatura e nutrientes) e por aqueles que controlam as taxas de acumulação das células e, portanto, crescimento da população, como estabilidade da coluna d'água, advecção, pastagem e afundamento (SMITH *et al.*, 2008).

Em geral, uma taxa exponencial de decaimento em direção as camadas inferiores do testemunho, para a maioria dos pontos das colunas sedimentares, pode ser verificada através da obtenção de correlação linear entre as concentrações de feoftina (em Ln) e o aumento da profundidade, confirmando a tendência de degradação sobre a preservação da matéria orgânica sedimentar (Figura 18A e 18B).

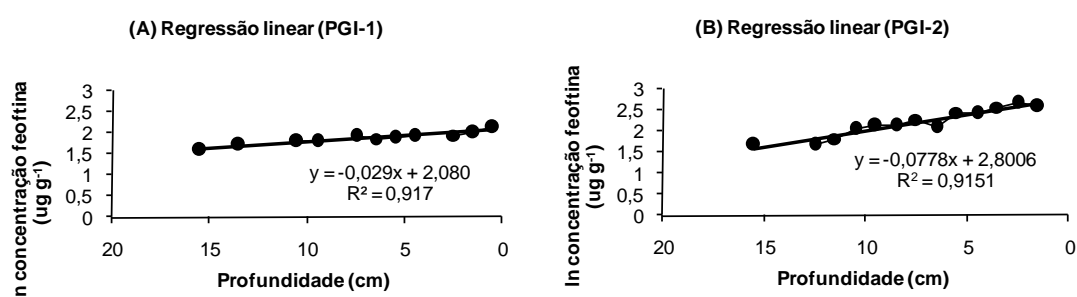


FIGURA 18 - REGRESSÃO LINEAR DA CONCENTRAÇÃO (EM Ln) DE FEOFTINA NAS COLUNAS SEDIMENTARES DA ILHA PINGÜIM: (A) PGI-1; (B) PGI-2.

O aumento nas concentrações da feoftina pode ser observado nas profundidades entre 0-2 cm, 9-10 cm e 12-13 cm para PGI-1 (Figura 17), podendo este ser resultado de uma maior preservação ou uma evidência adicional do pastoreio ou de senescência das populações fitoplanctônicas (SMITH *et al.*, 2008).

Com relação à clorofila-a, observa-se que as concentrações foram relativamente baixas para os dois testemunhos ($1,81 \pm 0,37$ para PGI-1 e $0,08 \pm 0,13$ para PGI-2). Isso se justifica pelo fato da região Antártica ser muitas vezes referida como uma região com alta concentração de nutrientes e baixa clorofila-a (HNLC), devido à persistência de níveis relativamente altos, mas inferior ao esperado, de macro nutriente (nitrato e fosfato), associado à biomassa do fitoplâncton (SMITH *et al.*, 2008).

A produção fitoplanctônica desempenha um papel fundamental no ecossistema marinho, sendo sua determinação de interesse considerável em estudos oceanográficos. Apesar da sua reconhecida importância como marcadores geoquímicos de mudanças ambientais, existem algumas regiões do globo onde a

distribuição espaço-temporal destes indicadores nos sedimentos ainda não foi estudada, como é o caso de alguns locais da região antártica.

Assim, os valores de fitopigmentos obtidos por este trabalho para a região da Ilha Pingüim são os primeiros relatados para esta, inviabilizando comparações com resultados pretéritos.

5.2. Fósforo total

O estudo do fósforo pode evidenciar as condições redox, processos de degradação, acumulação e origem dos aportes de matéria orgânica (BERBEL, 2008), sendo este de fundamental importância nos estudos geoquímicos da matéria orgânica.

O perfil vertical de distribuição do fósforo total para o testemunho DCP-1 encontra-se representado na Figura 19. As concentrações deste variaram de $712,22 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $1627,03 \mu\text{g.g}^{-1}$, apresentando um percentual de desvio padrão relativo de 30,2%.

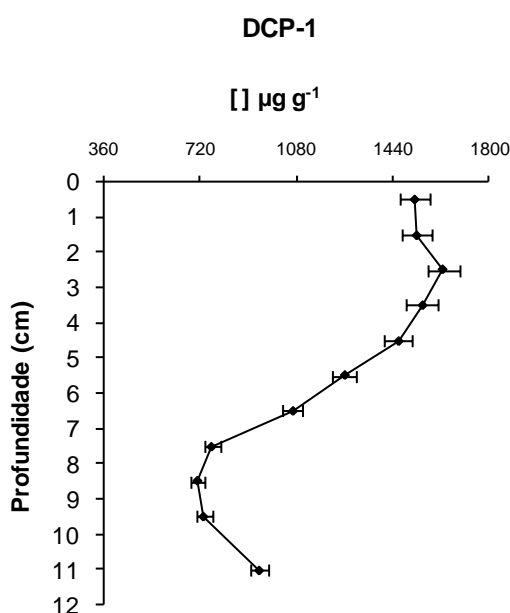


FIGURA 19 - PERFIL VERTICAL DA DISTRIBUIÇÃO DO FÓSFORO TOTAL NO TESTEMUNHO DCP-1.

Analisando o perfil de distribuição do fósforo total ao longo do testemunho, nota-se que, próximo à base, as concentrações são menores do que aquelas verificadas em direção ao topo, onde há um pronunciado aumento, especialmente a partir da profundidade entre 6-7 cm (Figura 19).

As menores concentrações verificadas próximas a base podem indicar que todo o fósforo existente foi degradado, consistindo no fósforo imobilizado. Este padrão

também pode demonstrar que as condições nesta porção do testemunho eram anaeróbicas, favorecendo a desorção do fósforo dos sedimentos, com conseqüente liberação deste para a coluna d'água (CHA *et al.*, 2005).

O enriquecimento em direção ao topo muito provavelmente reflita a produtividade local, com material orgânico recém depositado pelo movimento vertical e lateral de nutrientes biodisponibilizados pelo material ornitogênico (SIMAS *et al.*, 2004) ou de outros mamíferos marinhos, que ainda não foi retrabalhado e disponibilizado novamente ao ambiente. No entanto, também pode ser reflexo das condições óxicas vigentes nestas camadas sedimentares, que tendem a reter o fósforo nos sedimentos através do processo de adsorção (CHA *et al.*, 2005).

O perfil vertical de distribuição do fósforo total para o testemunho DCP-2 encontra-se representado na Figura 20.

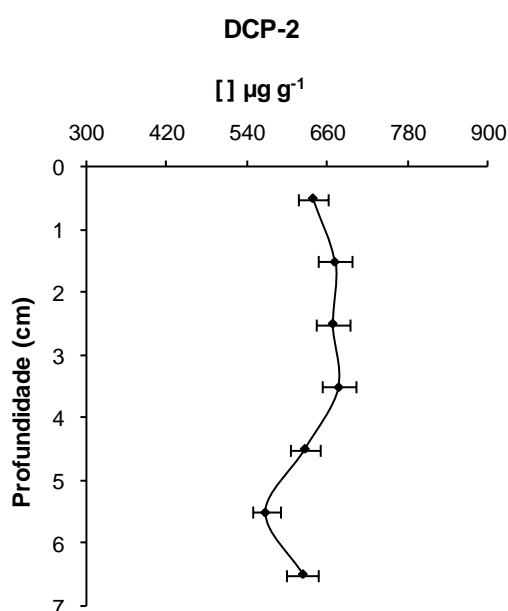


FIGURA 20 - PERFIL VERTICAL DA DISTRIBUIÇÃO DO FÓSFORO TOTAL NO TESTEMUNHO DCP-2.

O perfil apresenta pequena variação nas concentrações de fósforo total (máximo de 672,76 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e mínimo de 568,98 $\mu\text{g.g}^{-1}$, com um percentual de desvio padrão relativo de 6%) ao longo do testemunho, caracterizando-o como um perfil praticamente homogêneo, com exceção do pequeno aumento verificado nas profundidades entre 3-4 cm e também em 1-2 cm e um decréscimo próximo à base do testemunho, entre 5-6 cm (Figura 20). Apesar destas pequenas oscilações, pode-se dizer que, no geral, não houve variações significativas no aporte de fósforo total nos períodos correspondentes.

O perfil vertical de distribuição do fósforo total para o testemunho PGI-1 encontra-se representado na Figura 21.

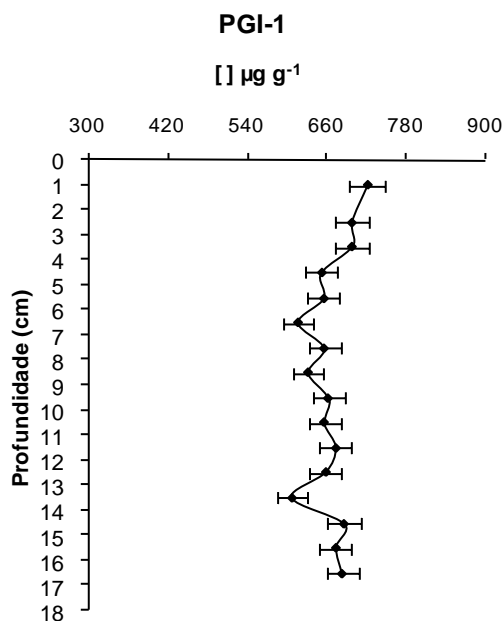


FIGURA 21 - PERFIL VERTICAL DA DISTRIBUIÇÃO DO FÓSFORO TOTAL NO TESTEMUNHO PGI-1.

Este, assim como o verificado em DCP-2, caracteriza-se por um perfil homogêneo (máximo de 722,28 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e mínimo de 609,01 $\mu\text{g.g}^{-1}$, com um percentual de desvio padrão relativo de 4,5%), com pequenas oscilações nas concentrações de fósforo total (Figura 21).

É possível notar que da base do testemunho até aproximadamente 5 cm, as concentrações são levemente inferiores à verificada próximo ao topo, o que corresponde ao fósforo imobilizado. No topo, nota-se um pequeno acréscimo nas concentrações, que muito provavelmente corresponda ao aporte recente e ainda não degradado, introduzido através da utilização intensa da avifauna, que historicamente habitam o local, contribuindo com um elevado aporte de materiais orgânicos, como guano fresco (SCHAEFER *et al.*, 2004) ou devido à disponibilidade de oxigênio, que favorece a retenção deste elemento nos sedimentos.

O perfil vertical de distribuição do fósforo total para o testemunho PGI-2 encontra-se representado na Figura 22. As concentrações deste variaram de 541,24 $\mu\text{g.g}^{-1}$ a 859,28 $\mu\text{g.g}^{-1}$, apresentando um percentual de desvio padrão relativo de 13,1%.

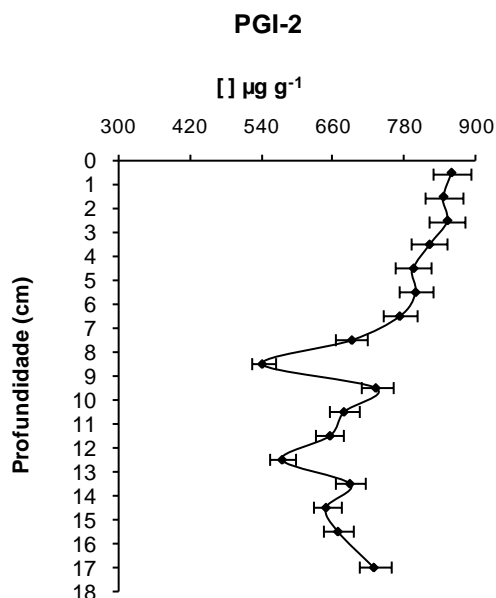


FIGURA 22 - PERFIL VERTICAL DA DISTRIBUIÇÃO DO FÓSFORO TOTAL NO TESTEMUNHO PGI-2.

Este perfil é caracterizado por pequenas oscilações nas concentrações de fósforo total da base do testemunho até a profundidade entre 6-7 cm. A partir desta profundidade as concentrações sofrem um pequeno acréscimo em direção ao topo do testemunho, onde as maiores concentrações são verificadas. Este aumento próximo a base reflete o material orgânico recém depositado no sedimento e que ainda não foi retrabalhado e disponibilizado novamente ao ambiente ou resultado das condições redox deste.

5.2. Suscetibilidade magnética (SM)

A intensidade do sinal magnético é controlada tanto pela concentração e composição de minerais magnéticos existentes nos sedimentos (YOON *et al.*, 2006) como também pela granulometria. Sua determinação é de fundamental importância para a compreensão dos aportes de minerais magnéticos, especialmente em regiões onde este aporte é favorecido por eventos de vulcanismo e atividade geotermal, como é o caso das duas ilhas estudadas por este trabalho.

Os perfis de suscetibilidade magnética verificados para os testemunhos da Ilha Deception encontram-se representados na Figura 23.

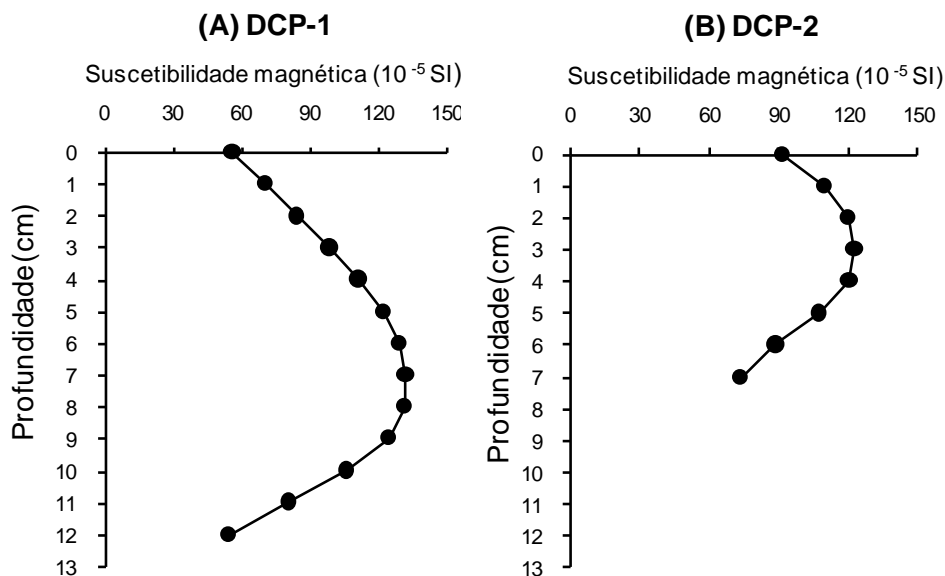


FIGURA 23 - PERFIS DE SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA DOS TESTEMUNHOS DA ILHA DECEPTION: (A) DCP-1; (B) DCP-2.

O testemunho DCP-1 apresentou valores oscilando de 54,4 a 132,2 x 10⁻⁵ SI (SIEMENS). O perfil apresenta valores menores na base e no topo do testemunho, o que pode ser resultado de interferência analítica, devido ao efeito de borda (influência atmosférica externa sobre as camadas expostas). Nota-se um incremento apenas na porção intermediária do testemunho, que corresponde às profundidades onde ocorrem as únicas frações arenosas de todo o testemunho, corroborando com estudos que relatam uma correspondência da SM com a fração mais grosseira dos sedimentos (SALVI *et al.*, 2006; YOON *et al.*, 2006).

O testemunho DCP-2 apresentou valores oscilando de 73,9 a 122,9 x 10⁻⁵ SI. O perfil deste testemunho foi similar ao anterior, com maiores valores de SM na porção intermediária do testemunho. Os menores valores próximos à base e ao topo do testemunho podem estar relacionados com períodos de alta produção biológica, que por sua vez são caracterizadas por uma predominância de sedimentos finos, reduzindo os valores na medida da SM (YOON *et al.*, 2006) ou conseqüência de interferência analítica, mencionada anteriormente.

Os valores de SM verificados em ambos testemunhos são superiores aos encontrados por SALVI *et al.*, (2006) que, ao analisar testemunhos de sedimentos do Mar de Ross, região Antártica, encontraram médias oscilando de 20 a 40 x 10⁻⁵ SI. Estes resultados sugerem que os eventos de vulcanismo existentes na região contribuem com minerais magnéticos para este ambiente, mantendo seu registro nos sedimentos.

No entanto, os perfis verificados não parecem apresentar correspondência apenas com a entrada dos metais magnéticos através do vulcanismo, uma vez que não é visível uma correlação destes perfis com os eventos de vulcanismo relatados na literatura. Assim, especula-se que haja durante os períodos de quiescência vulcânicas, processos de deposição através da deposição fluvial e glacial e processos eólicos (GRAY *et al.*, 2003).

Os perfis de SM para os testemunhos da Ilha Pingüim encontram-se representados na Figura 24.

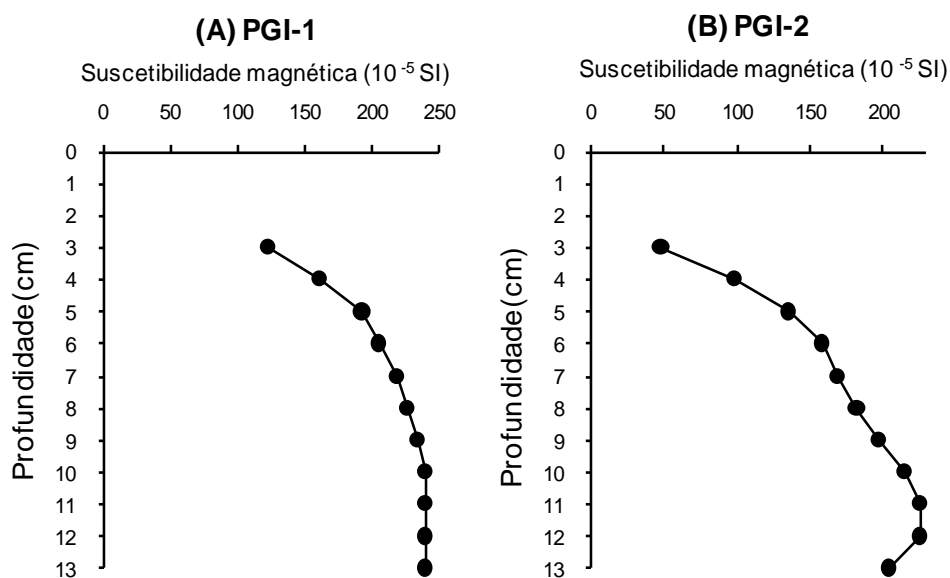


FIGURA 24 - PERFIS DE SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA DOS TESTEMUNHOS DA ILHA PINGÜIM: (A) PGI-1; (B) PGI-2.

O testemunho PGI-1 apresentou valores oscilando de 122,3 a 240,2 x 10⁻⁵ SI (Figura 24A). O perfil deste testemunho caracteriza-se por apresentar menores valores de SM no topo do testemunho com um acréscimo gradual em direção à base. Estes valores podem ser resultado da lixiviação de partículas vulcanoclásticas de erupções vulcânicas ocorridas no passado nesta Ilha, como cinzas e poeira (DEHEYN *et al.*, 2005), que contribuem com uma elevada quantidade de minerais magnéticos.

Já o testemunho PGI-2 apresentou valores oscilando de 48,4 a 226,1 x 10⁻⁵ SI (Figura 24B). O perfil deste testemunho caracteriza-se por apresentar valores baixos de SM no topo do testemunho com um gradual acréscimo em direção à base. Os aumentos pronunciados nos valores de SM estão provavelmente relacionados com um incremento nas contribuições de cascalhos verificados pelas análises granulométricas.

No geral, os perfis encontrados para a Ilha Pingüim mostram elevados valores de SM, que podem estar relacionados com os aportes de minerais magnéticos, pois

embora este seja atualmente considerado um vulcão inativo (PFEIFER *et al.*, 2004), erupções vulcânicas ocorreram no passado.

5.3. Análise Granulométrica

Os testemunhos da Ilha Deception caracterizam-se por apresentar predominantemente a fração fina, variando entre areias muito finas a siltes finos. Os sedimentos dos dois testemunhos foram classificados como muito pobremente selecionados devido à presença de todas as frações (de cascalhos a siltes). Estes resultados demonstram claramente um padrão de ambiente glacial, onde o gelo e as águas derivadas do degelo são os principais agentes de transporte e deposição dos sedimentos, carregando diferentes tipos de materiais para o fundo oceânico (ASSINE & VESELY, *in press*).

Somam-se a estas características peculiares à região Antártica o fato desta Ilha ser uma região sismicamente ativa, sujeita a aportes de material novo para o ambiente ao longo dos anos (IBÁÑES *et al.*, 2005). Ademais, devido à conformação geológica da Ilha, especula-se que grande parte do material é carreado devido à proximidade da parte emersa e a entrada de ventos conduzindo material vulcânico e águas de degelo para o interior da caldeira da Ilha (BALDWIN & SMITH JR, 2003).

Especificamente os sedimentos do testemunho DCP-1 variaram, segundo a classificação de FOLK & WARD (1957), entre areias finas a siltes finos, com predominância da fração fina (siltes) ao longo de grande parte do testemunho, com exceção das camadas entre 6-7 e 7-8 cm, classificados como areias finas e areias muito finas, sendo estes condizentes com os verificados por GRAY *et al.*, (2003) (Tabela 3).

TABELA 3 - DADOS GRANULOMÉTRICOS (PORCENTAGEM DE CASCALHOS, AREIAS, SILTES E ARGILAS), PARÂMETROS ESTATÍSTICOS (DIÂMETRO MÉDIO) E CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DOS GRÃOS (SEGUNDO FOLK & WARD, 1957) PARA O TESTEMUNHO DCP-1.

Seções	Diâmetro médio	Classificação	%			
			Cascalho	Areia	Silte	Argila
0-1cm	Silte médio	Pobrememente selecionado	1,94	15,53	66,56	15,97
1-2cm	Silte médio	Pobrememente selecionado	3,39	12,72	71,18	12,71
2-3cm	Silte fino	Pobrememente selecionado	0,34	8,78	77,62	13,26
3-4cm	Silte fino	Pobrememente selecionado	0,21	10,87	72,96	15,95
4-5cm	Silte médio	Pobrememente selecionado	1,63	14,67	70,97	12,73
5-6cm	Silte médio	Pobrememente selecionado	1,48	15,63	69,55	13,34
6-7cm	Areia fina	Muito pobrememente selecionado	13,53	45,33	34,81	6,33
7-8cm	Areia muito fina	Muito pobrememente selecionado	10,46	43,83	37,40	8,31
8-9cm	Silte grosso	Muito pobrememente selecionado	4,97	39,27	43,59	12,17
9-10cm	Silte grosso	Muito pobrememente selecionado	7,29	36,29	44,54	11,88
10-11cm	Silte grosso	Muito pobrememente selecionado	5,93	28,22	51,22	14,63
11-12cm	Silte médio	Muito pobrememente selecionado	5,44	19,65	56,59	18,31

Como esperado, os resultados verificados demonstram que exista nesta região grande influência dos ventos locais, promovendo transporte de sedimentos através do derretimento da neve e gelo glacial logo após os eventos vulcânicos (GRAY *et al.*, 2003; BALDWIN & SMITH JR, 2003). Estes contribuem com diferentes materiais para este ambiente, uma vez que transportam partículas de maiores tamanhos em determinados períodos, culminando neste registro verificado para este testemunho.

Já o testemunho DCP-2 apresentou uma maior homogeneidade nas frações predominantes ao longo de toda coluna sedimentar, apresentando predominância, segundo a classificação de FOLK & WARD (1957), de frações finas (siltes médios e grossos) ao longo do testemunho (Tabela 4).

TABELA 4 - DADOS GRANULOMÉTRICOS (PORCENTAGEM DE CASCALHOS, AREIAS, SILTES E ARGILAS), PARÂMETROS ESTATÍSTICOS (DIÂMETRO MÉDIO) E CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DOS GRÃOS (SEGUNDO FOLK & WARD, 1957) PARA O TESTEMUNHO DCP-2.

Seções	Diâmetro médio	Classificação	%			
			Cascalho	Areia	Silte	Argila
0-1cm	Silte médio	Pobrememente selecionado	0,00	33,20	57,26	9,54
1-2cm	Silte médio	Pobrememente selecionado	0,93	27,94	63,22	7,90
2-3cm	Silte grosso	Muito pobrememente selecionado	0,22	36,82	54,35	8,62
3-4cm	Silte grosso	Pobrememente selecionado	0,30	35,05	57,23	7,42
4-5cm	Silte grosso	Muito pobrememente selecionado	0,56	38,74	51,46	9,24
5-6cm	Silte grosso	Pobrememente selecionado	0,16	35,74	55,55	8,55
6-7cm	Silte médio	Pobrememente selecionado	0,23	30,99	59,76	9,02
7-8cm	Silte grosso	Muito pobrememente selecionado	0,68	32,86	57,44	9,01

Este padrão verificado, diferentemente do testemunho DCP-1, parece demonstrar que o aporte de sedimentos e partículas foi constante ao longo dos anos, uma vez que não existem indícios de mudanças nos processos deposicionais. Embora a circulação no interior da baía não seja bem conhecida, acredita-se que este padrão possa ser resultado da hidrodinâmica local, onde o movimento é controlado por

correntes de maré e parece receber pouca influência do ambiente de entorno a que esta inserida (Estreito de Bransfield), uma vez que a ligação com este ambiente dinâmico é feita por uma abertura estreita e rasa, chamada Neptune's Bellows (<500 m de largura e <25 m de profundidade) (BALDWIN & SMITH JR, 2003; COOPER *et al.*, 1998; SOMOZA & HERNÁNDEZ-MOLINA, 1992).

Ao analisar as porcentagens de sedimentos finos (siltes e argilas) e grossos (cascalhos e areias) no testemunho DCP-1, nota-se que a porcentagem relativa de finos é menor próximo à base quando comparada com a do topo (Figura 25). Nas profundidades intermediárias, entre 6-7 cm e 7-8 cm, a contribuição de finos diminui bruscamente, chegando a ser menor, inclusive, que a de sedimentos grossos. Destas profundidades em direção ao topo do testemunho, a porcentagem de finos volta a aumentar.

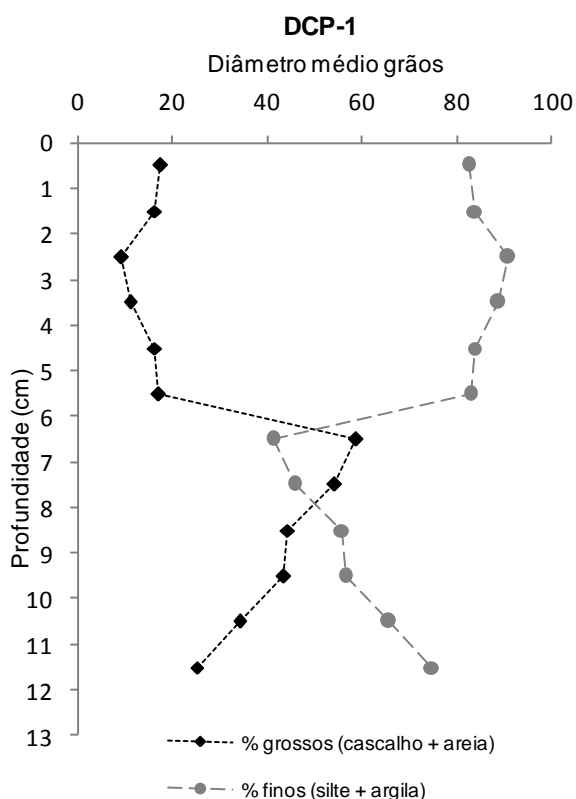


FIGURA 25 - DIÂMETRO MÉDIO DOS GRÃOS: GROSSOS (CASCALHOS + AREIAS) E FINOS (SILTES + ARGILAS) NO TESTEMUNHO DCP-1.

Este padrão pode refletir alguma mudança episódica nos processos hidrodinâmicos ou mesmo fatores climáticos, que podem ter alguma relação direta com os eventos de vulcanismo, ou indiretamente através da inversão das tendências normais de distribuição vertical das classes granulométricas que estes eventos podem promover.

Já no testemunho DCP-2, nota-se que há certa homogeneidade na distribuição vertical das frações granulométricas, com uma marcada predominância da fração fina ao longo da coluna sedimentar (Figura 26). Este comportamento provavelmente esteja relacionado com a hidrodinâmica local vigente, que apresenta uma circulação restrita, devido à abertura estreita e rasa que liga o interior da Ilha com o oceano aberto, uma vez que apenas aproximadamente 1% do volume de troca de água do mar ocorre em cada ciclo de marés (DEHEYN *et al.*, 2005).

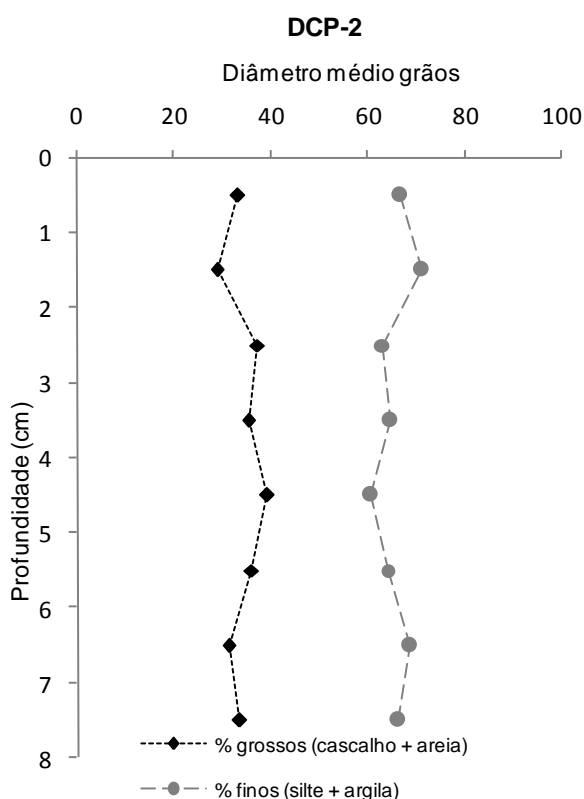


FIGURA 26 - DIÂMETRO MÉDIO DOS GRÃOS: GROSSOS (CASCALHOS + AREIAS) E FINOS (SILTES + ARGILAS) NO TESTEMUNHO DCP-2.

Este também pode ser resultado da batimetria do local amostrado, que devido à elevada profundidade (100m-120m) (COOPER *et al.*, 1998), acaba por receber menor influência das forçantes físicas, como correntes de maré, ventos e correntes superficiais.

Com relação à Ilha Pingüim, as condições oceanográficas nos locais onde os dois testemunhos foram amostrados são bem distintas. Isso por que o testemunho PGI-1 foi obtido em um local mais dinâmico, uma vez que foi amostrado na face da Ilha que é voltada para o Estreito de Bransfield, região relatada como de interação complexa entre circulação e topografia (ZHOU *et al.*, 2002), além de ser regida por mecanismos de jatos de mesoescala e vórtices complexamente associados com forçantes de ventos e instabilidades baroclínicas (ZHOU *et al.*, 2006).

Já o testemunho PGI-2 encontra-se voltado para a Baía Rei George e, portanto, encontra-se mais protegido da atuação das forças físicas propiciadas pelo Estreito de Bransfield.

Devido a estas diferenças entre os dois locais amostrados, seria esperado que a distribuição das classes dos sedimentos nestes locais também apresentasse algumas diferenças significativas. No entanto, analisando os resultados encontrados, nota-se que, no geral, a proporção de sedimentos finos (siltes e argilas) e grossos (cascalhos e areias) foi semelhante entre os testemunhos.

Nos dois testemunhos os sedimentos variaram de muito pobremente a pobremente selecionado, sendo este resultado da provável influência exercida pelas geleiras existentes no ambiente de entorno, que atuam principalmente como fonte de diferentes tipos de sedimentos durante seu processo de degelo (ASSINE & VESELY, *in press*). Segundo FOLK & WARD (1957), este também pode ser resultado de amplas variações da energia cinética do ambiente, onde a deposição das partículas se deu por mais de um mecanismo ao longo do tempo.

O testemunho PGI-1 apresentou, segundo a classificação de FOLK & WARD (1957), siltes finos ao longo do testemunho (Tabela 5). Este provavelmente possa ser reflexo do decréscimo das correntes de maré (que apresentam uma faixa de 1,8m a 2m próximo a esta região) (DHN, 2009) ao entrar em contato com uma região mais rasa próximo as bordas da Ilha. Estas, ao contornar a Ilha Pingüim, perdem progressivamente a capacidade de transportar os sedimentos grossos por arrasto, rolamento e saltação, possibilitando apenas a deposição de sedimentos finos, como os siltes verificados nesta coluna sedimentar.

TABELA 5 - DADOS GRANULOMÉTRICOS (PORCENTAGEM DE CASCALHOS, AREIAS, SILTES E ARGILAS), PARÂMETROS ESTATÍSTICOS (DIÂMETRO MÉDIO) E CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DOS GRÃOS (SEGUNDO FOLK & WARD, 1957) PARA O TESTEMUNHO PGI-1.

Seções	Diâmetro médio	Classificação	% Cascalho	% Areia	% Silte	% Argila
0-2cm	Silte fino	Muito pobremente selecionado	0,59	20,14	51,36	27,91
2-3cm	Silte fino	Pobremente selecionado	0,15	13,62	51,53	34,71
3-4cm	Silte fino	Pobremente selecionado	0,43	14,72	51,97	32,88
4-5cm	Silte fino	Muito pobremente selecionado	1,99	14,48	50,99	32,55
5-6cm	Silte fino	Pobremente selecionado	1,78	9,94	54,33	33,96
6-7cm	Silte fino	Muito pobremente selecionado	1,79	19,07	50,16	28,98
7-8cm	Silte fino	Muito pobremente selecionado	0,44	16,86	50,98	31,72
8-9cm	Silte fino	Pobremente selecionado	0,43	13,87	57,85	27,86
9-10cm	Silte fino	Pobremente selecionado	0,86	13,10	54,84	31,19
10-11cm	Silte fino	Pobremente selecionado	0,00	13,53	62,99	23,49
11-12cm	Silte fino	Pobremente selecionado	0,81	11,11	52,63	35,45
12-13cm	Silte fino	Pobremente selecionado	0,31	10,68	55,10	33,91
13-14cm	Silte fino	Pobremente selecionado	0,82	12,75	52,70	33,73
14-15cm	Silte fino	Pobremente selecionado	2,77	11,95	51,82	33,47
15-16cm	Silte fino	Pobremente selecionado	0,00	10,41	56,53	33,06
16-17cm	Silte fino	Muito pobremente selecionado	8,03	12,35	50,29	29,33

Para o testemunho PGI-2, os resultados demonstram que, de acordo com a classificação de FOLK & WARD (1957), os sedimentos variam de siltes finos a médios, sem um padrão definido de distribuição, uma vez que grande parte da coluna sedimentar apresentou a classificação de siltes finos (Tabela 6). Acredita-se que este seja resultado do predomínio de condições de baixa energia hidrodinâmica durante a maior parte do tempo, mas a atuação de correntes vigorosas durante poucos momentos é suficiente para introduzir partículas de sedimentos grossos (como siltes médios) nesta população de sedimentos.

TABELA 6 - DADOS GRANULOMÉTRICOS (PORCENTAGEM DE CASCALHOS, AREIAS, SILTES E ARGILAS), PARÂMETROS ESTATÍSTICOS (DIÂMETRO MÉDIO) E CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DOS GRÃOS (SEGUNDO FOLK & WARD, 1957) PARA O TESTEMUNHO PGI-2.

Seções	Diâmetro médio	Classificação	%	%	%	%
			Cascalho	Areia	Silte	Argila
0-1cm	Silte fino	Muito pobremente selecionado	5,19	13,66	46,37	34,78
1-2cm	Silte fino	Pobremente selecionado	0,28	11,95	48,76	39,01
2-3cm	Silte fino	Pobremente selecionado	1,06	9,21	54,26	35,48
3-4cm	Silte fino	Pobremente selecionado	0,18	13,31	58,74	27,77
4-5cm	Silte fino	Pobremente selecionado	1,77	8,457	50,10	39,67
5-6cm	Silte fino	Pobremente selecionado	1,27	9,967	49,66	39,10
6-7cm	Silte fino	Muito pobremente selecionado	5,16	13,04	47,36	34,44
7-8cm	Silte fino	Pobremente selecionado	1,37	11,83	52,70	34,10
8-9cm	Silte fino	Muito pobremente selecionado	3,84	9,42	52,85	33,90
9-10cm	Silte médio	Muito pobremente selecionado	8,66	11,71	71,35	8,27
10-11cm	Silte fino	Muito pobremente selecionado	8,95	11,28	43,30	36,46
11-12cm	Silte fino	Muito pobremente selecionado	6,68	16,42	43,47	33,44
12-13cm	Silte médio	Muito pobremente selecionado	11,62	15,93	44,68	27,77
13-14cm	Silte fino	Muito pobremente selecionado	7,61	14,48	41,18	36,73
14-15cm	Silte médio	Muito pobremente selecionado	13,05	13,48	38,97	34,51
15-16cm	Silte fino	Muito pobremente selecionado	3,56	19,85	45,51	31,08
16-17cm	Silte fino	Muito pobremente selecionado	2,71	15,03	50,16	32,10
17-18cm	Silte fino	Muito pobremente selecionado	4,79	15,87	44,70	34,64

Analisando as porcentagens de sedimentos finos (siltes e argilas) e grossos (cascalhos e areias), pode-se perceber a predominância de sedimentos finos ao longo das duas colunas sedimentares, sendo estas muitas vezes superiores a 80% (Figuras 27 e 28). Assim, a porcentagens de grossos contribuem com 20% da composição destes sedimentos, com pequenas oscilações.

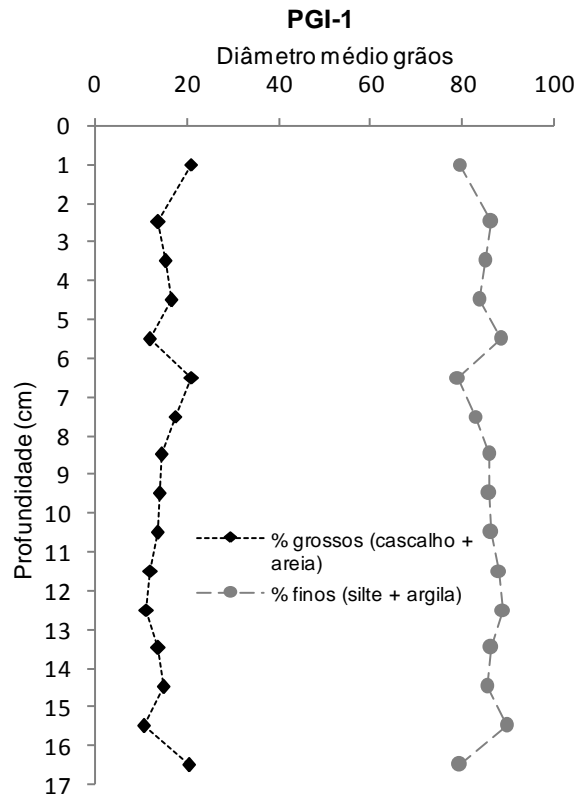


FIGURA 27 - DIÂMETRO MÉDIO DOS GRÃOS: GROSSOS (CASCALHOS + AREIAS) E FINOS (SILTES + ARGILAS) NO TESTEMUNHO PGI-1.

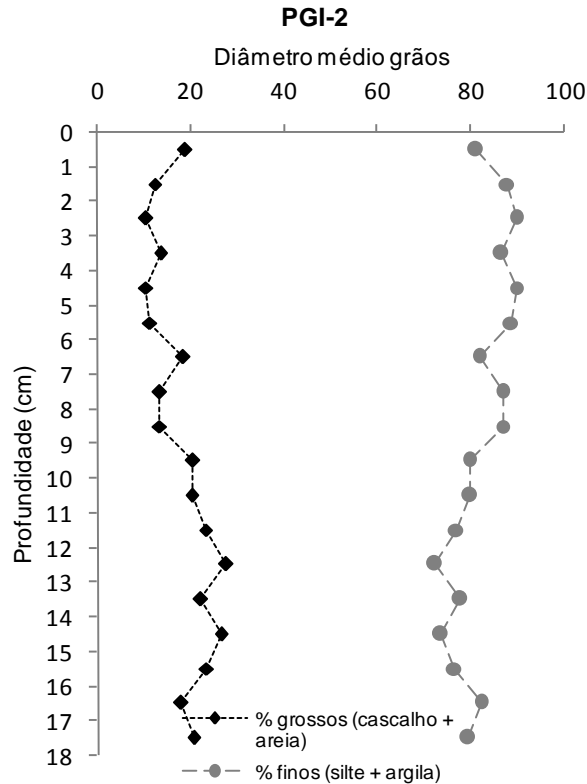


FIGURA 28 - DIÂMETRO MÉDIO DOS GRÃOS: GROSSOS (CASCALHOS + AREIAS) E FINOS (SILTES + ARGILAS) NO TESTEMUNHO PGI-2.

É interessante notar uma certa semelhança entre os perfis, onde há uma maior contribuição de sedimentos grossos na porção referente ao topo da coluna sedimentar e entre 6-7 cm. A diferença entre eles se acentua apenas quando a contribuição de sedimentos grossos em PGI-1 praticamente estabiliza-se a partir da profundidade entre 7-8 cm, com apenas uma ligeira queda entre 15-16 cm. Já no testemunho PGI-2, nota-se um pico de maior contribuição de sedimentos grossos aproximadamente na profundidade entre 9-10 cm até 12-13 cm e um novo aumento entre 14-15 cm.

Uma semelhança nos perfis também pode ser observada para a contribuição de finos nestas colunas sedimentares. No entanto, é visível uma contribuição de finos ligeiramente superior próximo ao topo (até 9-10 cm) quando comparado com a região próxima à base do testemunho de PGI-2. Esta diferença, embora muito sutil, pode indicar que as condições oceanográficas podem ter se tornado menos energéticas a partir de um determinado momento nestas referidas profundidades, refletindo em mudanças na deposição dos sedimentos, com preferência de finos.

Em oposição, o perfil de PGI-1 não apresenta uma clara distinção entre as camadas próximas ao topo e a base do testemunho para os sedimentos finos, onde a distribuição é praticamente homogênea ao longo da coluna sedimentar como um todo, salvo algumas profundidades onde podemos destacar um ligeiro aumento na contribuição de finos.

5.4. Esteróis na Ilha Deception

5.4.1. Testemunho DCP-1

5.4.1.1. Perfil geral dos esteróis determinados

As concentrações dos compostos neste testemunho variaram de < LD (limite de detecção) a 2,156 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. A Tabela 7 mostra os valores absolutos dos 17 compostos quantificados neste estudo enquanto os perfis verticais de distribuição destes e os esteróis totais podem ser visualizados na Figura 29.

O perfil dos esteróis totais apresentou concentração variando de 1,855 a 6,934 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (peso seco), e as maiores concentrações foram verificadas próximo ao topo do testemunho (entre 0-1 cm e também entre 3-4 cm). Uma discussão mais detalhada

sobre estas variações será vista adiante no tópico sobre os perfis construídos com os autovetores fornecidos pela Análise dos Componentes Principais (ACP).

O esteroil que apresentou os maiores valores foi o campesterol, com concentrações variando de 0,313 a 2,156 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (na profundidade entre 0-1 cm), podendo este ser resultado de uma maior contribuição de cianobactérias e primnesiófitas (LAUREILLARD & SALIOT, 1993), mas também de dinoflagelados e musgos (LAUREILLARD *et al.*, 1997). A predominância deste composto já foi verificada por estudos desenvolvidos na região do Estreito de Bransfield, confirmando os resultados encontrados por este trabalho.

Embora tenham sido encontrados em concentrações mais baixas que o esteroil campesterol, os esteróis colesterol e sitosterol, com concentrações variando de 0,179 a 0,944 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e 0,111 a 0,869 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente, também predominaram neste testemunho, demonstrando a importante contribuição de fontes marinhas, como o fito e zooplâncton, cianobactérias e primnesiófitas (VOLKMAN, 1986), além de um possível aporte de fezes de focas e pingüins (GREEN & NICHOLS, 1995).

Devido à multiplicidade de fontes, característica dos ecossistemas marinhos (VOLKMAN, 1986), outros compostos também foram encontrados com valores de concentração relativamente elevados, como deidrocolesterol, estigmasterol e dinosterol, refletindo a elevada produtividade primária existente neste ambiente, uma vez que estes compostos são derivados de fito (diatomáceas) e zooplâncton (dinoflagelados) (VOLKMAN, 1987; LAUREILLARD & SALIOT, 1993).

TABELA 7 - CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS ESTERÓIS PARA O TESTEMUNHO DCP-1, EM $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ DE SEDIMENTO SECO.

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-12
coprostanol ($27\Delta^0$)	0,014	0,010	0,052	<LD	<LD	<LD	<LD	0,010	0,010	<LD	0,016
epicoprostanol ($27\Delta^0$)	0,010	0,010	0,070	0,010	0,010	<LD	<LD	0,010	0,010	0,010	0,014
coprostanona *	0,094	0,056	0,028	0,060	0,079	0,038	0,063	0,137	0,258	0,082	0,211
dehidrocolesterol ($27\Delta^{5,22E}$)	0,582	0,419	0,205	0,408	0,308	0,192	0,239	0,224	0,212	0,224	0,240
dehidrocolestanol ($27\Delta^{22E}$)	0,304	0,279	0,137	0,284	0,211	0,080	0,041	0,031	0,041	0,033	0,035
colestanona *	0,279	0,096	0,038	0,027	0,120	0,020	0,024	0,012	0,041	0,030	0,037
colesterol ($27\Delta^5$)	0,944	0,692	0,234	0,654	0,382	0,354	0,245	0,257	0,282	0,221	0,179
colestanol ($27\Delta^0$)	0,219	0,129	0,096	0,134	0,062	0,072	0,040	0,042	0,024	0,027	0,027
brassicasterol ($28\Delta^{5,22E}$)**	0,303	0,166	0,068	0,185	0,091	0,061	0,037	0,052	0,066	0,060	0,078
brassicastanol ($28\Delta^{22E}$)**	0,026	0,062	0,058	0,017	0,010	0,032	0,019	0,019	0,038	0,010	0,010
campesterol ($28\Delta^5$)	2,156	1,297	0,313	1,480	1,356	0,838	0,975	1,167	1,542	1,425	1,369
campestanol ($28\Delta^0$)	0,136	0,050	0,074	0,110	0,047	0,033	0,032	0,035	0,078	0,043	0,052
estigmasterol ($29\Delta^{5,22E}$)	0,360	0,244	0,129	0,248	0,192	0,148	0,189	0,151	0,132	0,098	0,085
estigmastanol ($29\Delta^{22E}$)	0,147	0,101	0,057	0,073	0,036	0,018	0,014	0,013	0,014	0,013	0,028
sitosterol ($29\Delta^5$)	0,683	0,517	0,169	0,869	0,221	0,151	0,262	0,209	0,332	0,111	0,128
sitostanol ($29\Delta^0$)	0,301	0,123	0,098	0,154	0,118	0,036	0,033	0,048	0,051	0,037	0,069
dinosterol ($30\Delta^{22}$)	0,773	0,428	0,217	0,345	0,357	0,280	0,143	0,098	0,151	0,123	0,061
OLs Totais***	6,934	4,507	1,855	4,961	3,391	2,295	2,269	2,346	2,963	2,425	2,361

< LD: abaixo do limite de detecção do método (< $0,010 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

* Cetonas

** Isômero 24β pode estar coeluído com o isômero 24α

*** Soma dos esteróis biogênicos (não inclui coprostanol, epicoprostanol, coprostanona e colestanona)

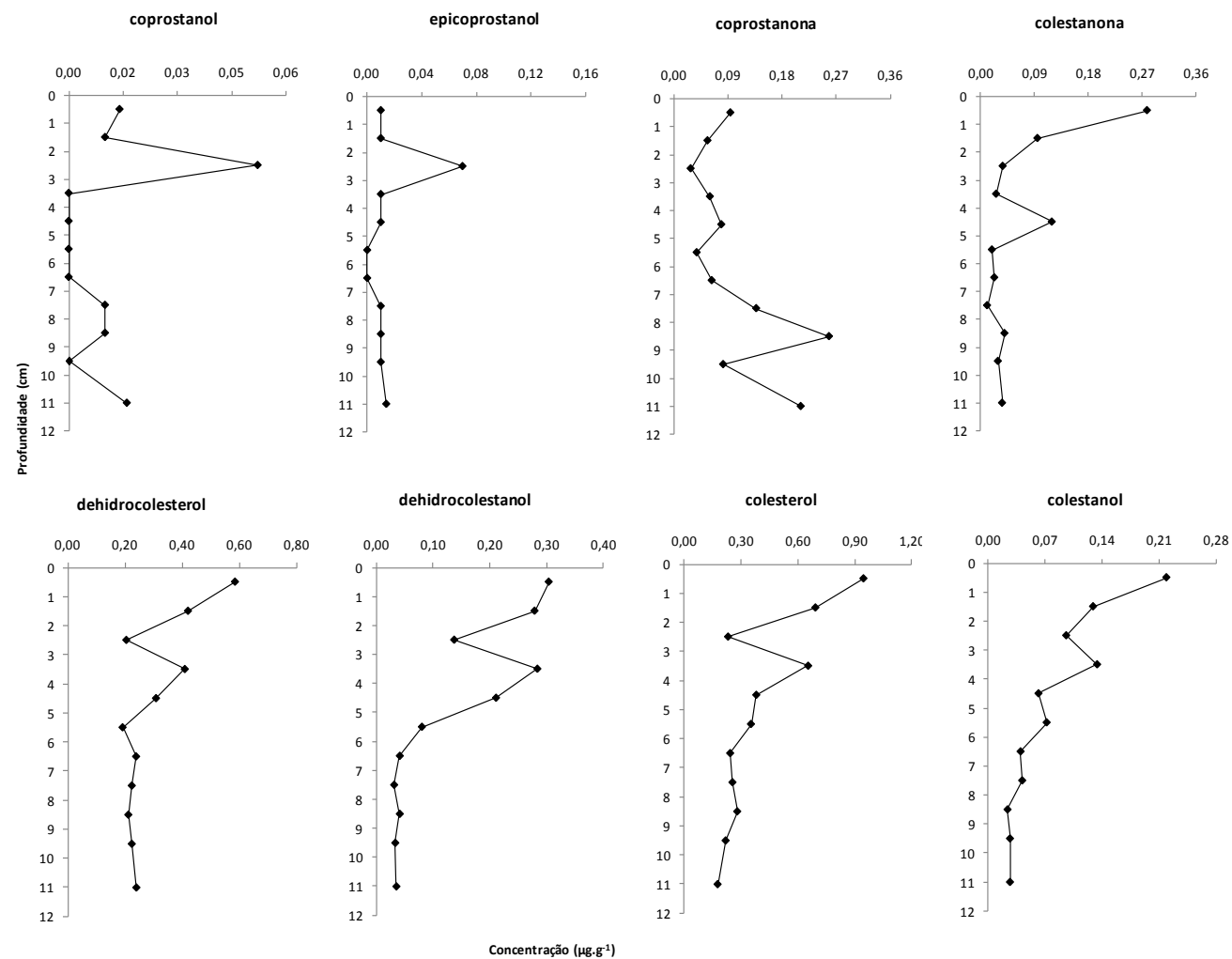


FIGURA 29 – (CONTINUA) PERFIS VERTICAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS 17 ESTERÓIDES DETERMINADOS E OS ESTERÓIS TOTAIS NO TESTEMUNHO DCP-1 (EM µg.g⁻¹).

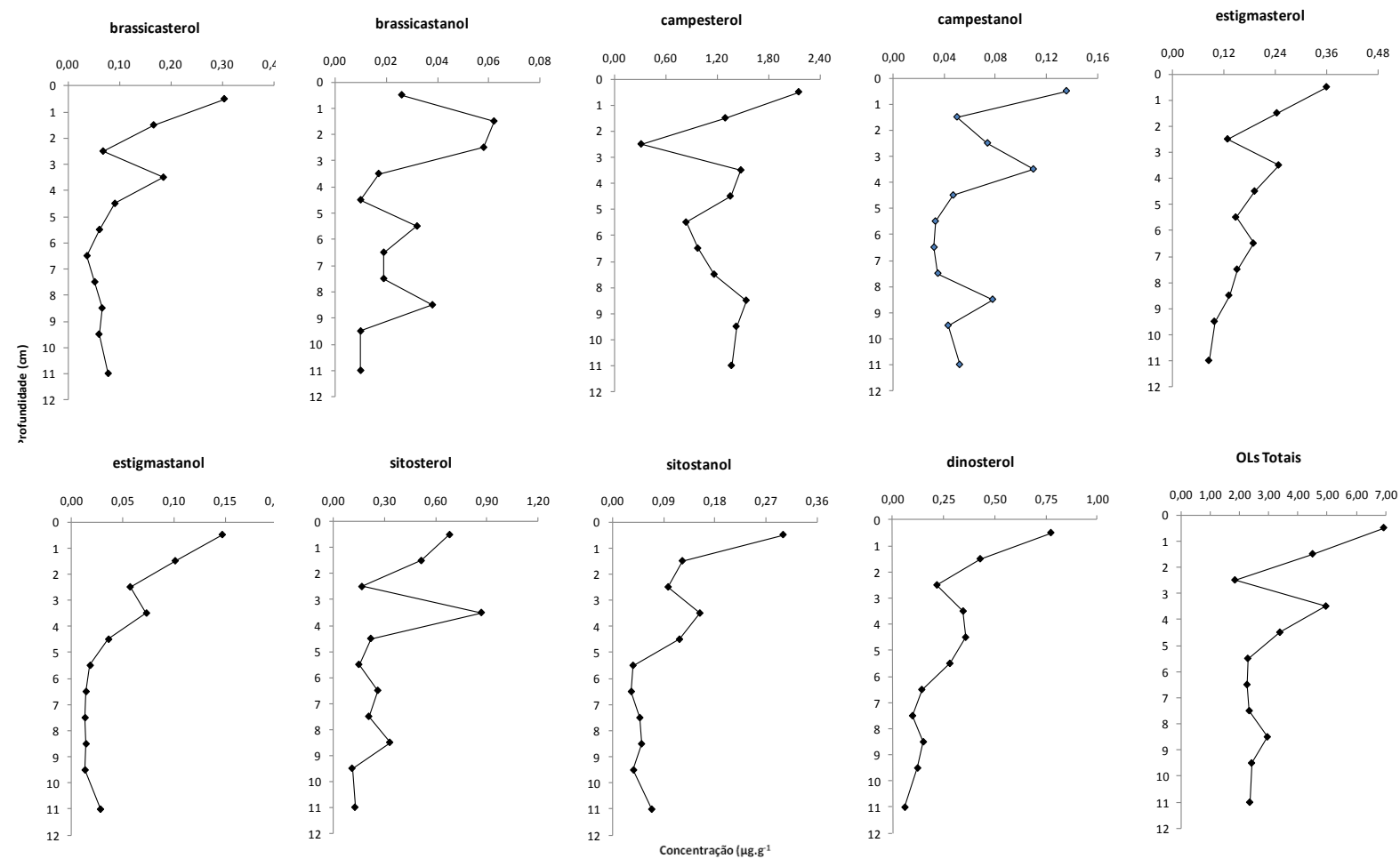


FIGURA 29 – (CONCLUSÃO) PERFIS VERTICAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS 17 ESTERÓIDES DETERMINADOS E OS ESTERÓIS TOTAIS NO TESTEMUNHO DCP-1 (EM µg.g⁻¹).

Quanto aos perfis verticais dos compostos, a colestanona, dehidrocolesterol, dehidrocolestanol, colesterol, colestanol, brassicasterol, campesterol, campestanol, estigmasterol, estigmastanol, sitosterol, sitostanol e dinosterol apresentaram uma distribuição semelhante ao longo do testemunho, demonstrando que as contribuições das fontes destes compostos foram relativamente semelhantes (Figura 29).

Para estes, as concentrações foram decrescentes (embora não uniformes) próximo à base do testemunho, apresentando um aumento na profundidade entre 8-9 cm para dehidrocolestanol, colesterol, brassicasterol, dinosterol, campesterol, campestanol e sitosterol, sendo evidente nos três últimos esteróis citados. Um novo aumento pronunciado foi verificado na profundidade entre 3-4 cm (exceto para a colestanona, que apresentou um pico entre 4-5 cm), seguido por uma diminuição nas suas concentrações na profundidade de 2-3 cm.

Uma queda abrupta verificada na profundidade entre 2-3 cm para o campesterol pareceu ser compensada por um aumento na concentração do campestanol, o que poderia ser explicado pela hidrogenação bacteriana das moléculas *parentais*, sendo que a taxa destas reações aumenta com a diminuição do potencial redox do ambiente (JENG & HUH, 2001), ou seja, com o aumento da distância da camada sedimentar em relação à interface com a coluna d'água.

A tendência apresentada anteriormente reflete uma distribuição específica para aqueles compostos citados. Entretanto, os perfis de outros compostos analisados como coprostanol, epicoprostanol, brassicastanol e da cetona coprostanona possuem algumas particularidades.

O brassicastanol apresentou um perfil com várias oscilações, com um pico entre 8-9 cm e 5-6 cm, assim como em 2-3 cm e 1-2 cm, podendo este ser resultado de maiores taxas de conversão da molécula insaturada para saturada nas referidas profundidades.

O coprostanol, apesar de ter sido encontrado com baixas concentrações, apresentou um perfil com um acréscimo nas suas concentrações na base do testemunho e entre as profundidades de 9 e 7 cm, com posterior diminuição nas camadas seguintes e um pico de maior concentração entre 2-3 cm. O epicoprostanol também foi encontrado em baixas concentrações, apresentando valores constantes, próximo à base do testemunho, uma diminuição nas camadas intermediárias e um aumento pronunciado na profundidade entre 2-3 cm, demonstrando que muito provavelmente estes dois compostos apresentem a mesma fonte.

As baixas concentrações do coprostanol e epicoprostanol sugerem baixa contribuição de fezes de organismos marinhos e baixas taxas de redução *in situ* do colesterol (VENKATESAN & SANTIAGO, 1989). No entanto, nota-se que o perfil dos

dois compostos apresenta um pico de maior concentração entre 2-3 cm, que pode estar relacionado com o aporte recente e pontual de organismos marinhos, como baleias, que costumam utilizar estas áreas para alimentação e reprodução (VENKATESAN *et al.*, 1986).

A cetona coprostanona apresenta elevadas concentrações na base, quando comparado com o valor encontrado na superfície, e diversas oscilações em direção ao topo do testemunho, culminando em uma brusca redução nas concentrações na profundidade entre 2-3 cm. Especula-se que o predomínio desta molécula na base do testemunho possa ser resultado da hidrogenação microbiana do colesterol mediada no intestino de mamíferos marinhos, cuja ocorrência na área pode ser identificada pela presença do coprostanol e epicoprostanol nos sedimentos analisados (FATTORE *et al.*, 1996).

Todos os esteróis saturados analisados neste testemunho apresentaram valores de concentração menores que os esteróis *parentais*, sugerindo baixa taxa de hidrogenação bacteriana e uma cinética lenta dos processos diagenéticos (JENG & HUH, 2001).

Com o intuito de se confirmar as tendências verificadas através dos perfis individuais dos compostos, foi realizada uma análise de agrupamento conhecida como Análise dos Componentes Principais (ACP). Para tal, plotou-se os dados das concentrações dos compostos (variáveis) pelas seções dos testemunhos (objetos), de maneira a obter uma distribuição vertical que representasse de forma geral todos os compostos, com o aumento da profundidade.

Através da ACP deste testemunho (Figura 30), foi possível observar dois grupos principais: um deles compreendendo os esteróis fecais coprostanol e epicoprostanol e brassicastanol; e o outro formado pelos demais esteróis biogênicos, exceto coprostanona e campesterol, que não se agruparam com nenhum dos grupos.

A ACP mostra que o coprostanol, epicoprostanol e o brassicastanol estão fortemente correlacionados com a profundidade entre 2-3 cm, sendo este um resultado das elevadas concentrações destes compostos nesta camada de sedimentos. Ademais, este padrão pode ser reflexo das maiores concentrações de fósforo total verificadas nesta profundidade da coluna sedimentar, demonstrando que as fezes de aves (como as diferentes espécies de pingüins) e mamíferos (como focas e baleias), são responsáveis pelo aporte de compostos como coprostanol e epicoprostanol para os sedimentos desta região.

A cetona coprostanona aparece relacionada com as profundidades intermediárias até a base do testemunho, devido às elevadas concentrações deste composto verificadas nestas camadas dos sedimentos.

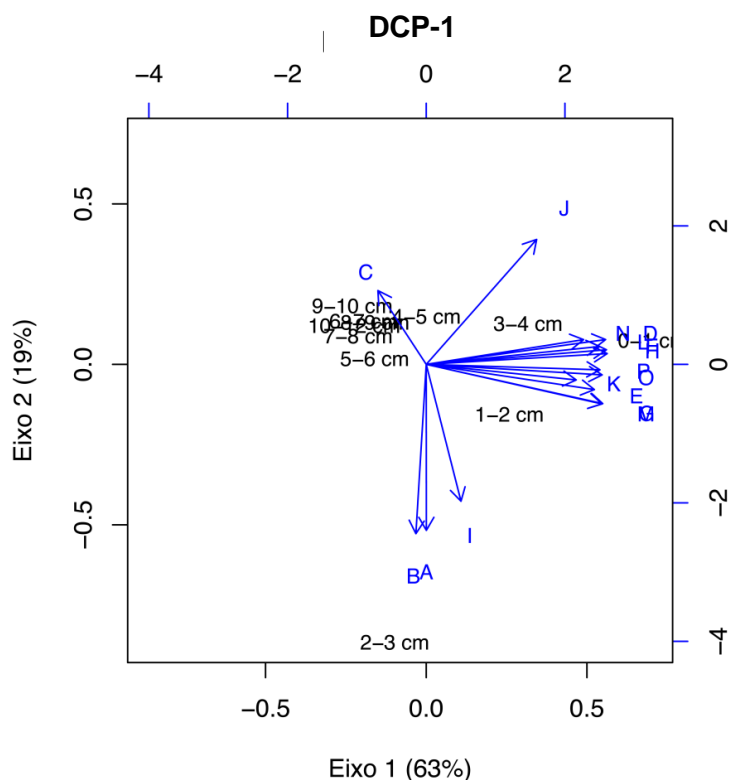


FIGURA 30 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) DO TESTEMUNHO DCP-1, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A- COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D- DEHIDROCOLESTEROL; E- DEHIDROCOLESTANOL; F- COLESTEROL; G- COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL; K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- SITOSTEROL; O- SITOSTANOL; P- DINOSTEROL.

Já o campesterol, que tem como principais fontes as cianobactérias e primnesiófitas, aparece com altas concentrações na profundidade entre 3-4 cm, sendo este coincidente com o pico de maior concentração dos pigmentos (clorofila-a e feoftina) verificado nesta porção da coluna sedimentar.

Todos os demais esteróis naturais estão fortemente relacionados com as camadas superficiais (0-1 cm e 1-2 cm), sendo encontrados especialmente os insaturados na camada entre 0-1 cm e os saturados entre 1-2 cm. Esta distribuição reflete a alta concentração destes compostos nestas camadas do sedimento, sendo, inclusive, as mais elevadas do testemunho como um todo.

O eixo 1 explica boa parte da variação dos dados, uma vez que é responsável por 63% da explicação, enquanto o eixo 2 é explicado em 19%.

Com o intuito de reduzir os dados da distribuição de todos os compostos, foram confeccionados gráficos através dos autovetores fornecidos pela Análise dos Componentes Principais (ACP), fornecendo assim as tendências gerais da

distribuição, de cada grupo de compostos identificados, ao longo de cada testemunho analisado.

Para este testemunho, foram gerados dois gráficos: (i) autovetores relativos à posição das variáveis (compostos) e o eixo 1, representando o grupo dos compostos dehidrocolesterol, dehidrocolestanol, colesterol, colestanol, brassicasterol, campesterol, campestanol, estigmasterol, estigmastanol, sitosterol, sitostanol e dinosterol (Figura 31A), agrupados em função dos valores positivos em relação ao eixo 1; (ii) autovetores relativos à posição das variáveis (compostos) e o eixo 2 para os compostos coprostanol, epicoprostanol e brassicastanol (Figura 31B), agrupados em função dos valores negativos em relação ao eixo 2. O composto coprostanona não pode ser explicado por nenhuma destas distribuições, uma vez que apresenta comportamento totalmente diferente destes dois grupos anteriores.

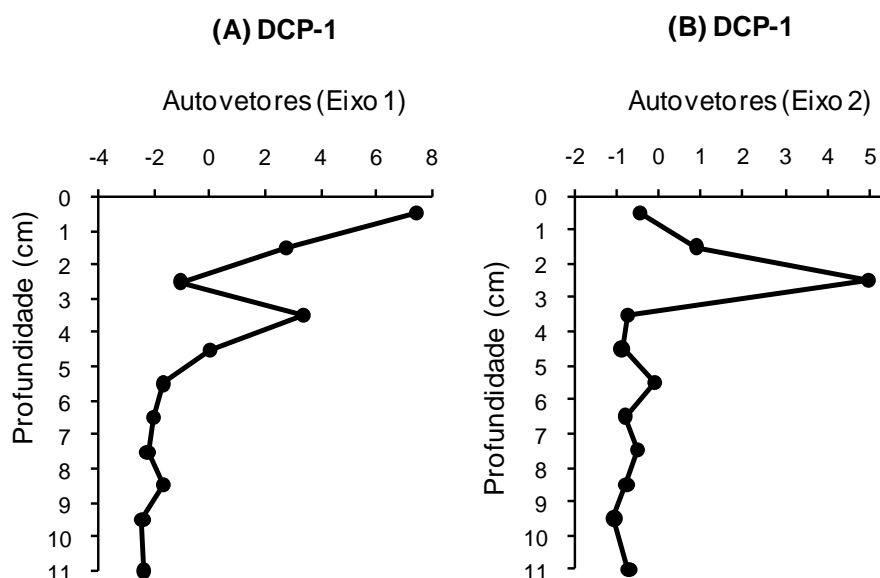


FIGURA 31 - PERFIL CONSTRUÍDO COM OS AUTOVETORES DO EIXO 1 E EIXO 2, RESPECTIVAMENTE (A E B), FORNECIDOS PELA ACP PARA O TESTEMUNHO DCP-1.

Através da Figura 31A, pode-se notar que este perfil é caracterizado por valores constantes entre a base do testemunho e a seção de 2-3 cm, o que corresponderia à matéria orgânica imobilizada. No entanto, um pico ocorre entre 3-4 cm, demonstrando que provavelmente um evento natural de elevada intensidade tenha contribuído para um maior aporte de matéria orgânica e conseqüente preservação, no período relativo a esta seção, o que parece ser confirmado pela maior contribuição de sedimentos finos (siltes e argilas) nesta seção do testemunho.

Este evento parece ser confirmado pelas elevadas concentrações dos pigmentos (clorofila-a e feoftina) verificadas nesta porção do testemunho, o que justifica as elevadas concentrações dos esteróis encontradas. Complementarmente,

uma provável alta taxa de sedimentação no local, ou mesmo uma erupção vulcânica, podem ter soterrado tão rapidamente a matéria orgânica antes que ela pudesse ser degradada por completo, culminando neste registro sedimentar importante.

Um novo aumento ocorre em direção ao topo do testemunho, onde os maiores valores dos compostos são verificados na primeira camada do sedimento, o que está provavelmente relacionado com o aporte de material recente, que ainda não sofreu ação dos processos de degradação. É interessante notar que este aumento na concentração dos esteróis também foi acompanhado pelo aumento gradual nas concentrações de feoftina, fósforo total e porcentagem relativa de finos, justificando este padrão identificado.

Já a Figura 31B apresenta um perfil com valores relativamente constantes da base do testemunho até 6-7 cm, o que provavelmente seja reflexo da atuação dos processos pós-deposicionais. Um pico bem pronunciado é verificado em 2-3 cm, que corresponderia ao aporte recente, com material ainda não degradado e proveniente das fezes de organismos, como baleias e focas, sendo este confirmado pelas elevadas concentrações de fósforo total verificadas nesta profundidade. Nas camadas seguintes, próximo ao topo do testemunho, as concentrações voltam a diminuir bruscamente, assemelhando-se aos valores verificados na base do testemunho.

5.4.1.2. Razões envolvendo os esteróis determinados

Para uma melhor visualização e compreensão dos processos de degradação e preservação, bem como condições redox que atuaram sobre os sedimentos nos diferentes ambientes, foram calculadas razões, para cada testemunho, envolvendo moléculas *parentais* e saturadas.

Este método se baseia na utilização por diferentes trabalhos sobre razões envolvendo o esterol colestanol como indicadores da transformação da matéria orgânica nos sedimentos marinhos (JENG & HUH, 2004). Assim, considerando que cada esterol *parental* possa ser convertido no isômero não insaturado, assim como ocorre entre colesterol ($27\Delta^5$) e colestanol ($27\Delta^0$), espera-se que os valores das razões entre os demais compostos possam indicar tendência semelhante àquela verificada para a razão colesterol/colestanol.

Diante do explicitado acima, neste trabalho foram utilizados os seguintes pares:

- a) colesterol/colestanol (col-e/col-a) ou ($27\Delta^5/27\Delta^0$);
- b) dehidrocolesterol/dehidrocolestanol (dehcol-e/dehcol-a) ou ($27\Delta^{5,22E}/27\Delta^{22E}$);
- c) brassicasterol/brassicastanol (bras-e/bras-a) ou ($28\Delta^{5,22E}/28\Delta^{22E}$);

- d) campesterol/campestanol (camp-e/camp-a) ou ($28\Delta^5/28\Delta^0$);
- e) estigmasterol/estigmastanol (estig-e/estig-a) ou ($29\Delta^{5,22E}/29\Delta^{22E}$) e;
- f) sitosterol/sitostanol (β -sito-e/ β -sito-a) ou ($29\Delta^5/29\Delta^0$).

Para este trabalho, adotou-se que valores superiores a 1,25 indicam o predomínio dos esteróis insaturados, enquanto que valores inferiores a 0,75 indicam predomínio dos esteróis na forma reduzida, ou seja, saturado.

Além destas razões mencionadas, também foi calculado o índice envolvendo o coprostanol/epicoprostanol (cop/e-cop), onde foi adotado o critério definido por VENKATESAN & SANTIAGO (1989). Segundo estes autores, valores superiores a 2,50 são indicativos de sedimentos sujeitos a introdução por esgotos, enquanto que valores inferiores a este sugerem contribuição local de fezes de mamíferos marinhos para estes compostos.

Em relação às razões envolvendo moléculas *parentais* e saturadas do testemunho DCP-1 (Tabela 8 e Figura 32), pode-se perceber, através do perfil das médias das razões, que o testemunho como um todo apresenta uma tendência a maiores concentrações do isômero insaturado, indicando que existem fontes destes compostos para a região, mas as condições locais vigentes durante a deposição dos sedimentos parece não favorecer uma conversão diagenética ainda maior das moléculas insaturadas em saturadas.

De forma complementar, pode-se dizer que em determinadas profundidades do testemunho o favorecimento desta conversão molecular é maior ou menor que em outras, dependendo do valor da razão encontrado. Um exemplo disso pode ser verificado para a razão dehcol-e/dehcol-a, onde a concentração do esterol *parental* é maior na base do que no topo do testemunho, devido ao maior valor da razão verificado nesta profundidade.

Os perfis das razões col-e/col-a, bras-e/bras-a e camp-e/camp-a mostram-se semelhantes, com maiores valores próximo a base do testemunho, demonstrando que nesta porção a matéria orgânica teve uma maior preservação. Uma brusca redução nestes valores foi verificada para estas razões na profundidade entre 2-3 cm, demonstrando que a matéria orgânica sofreu os processos de degradação com maior intensidade, tanto na coluna d'água como no sedimento.

As razões dehcol-e/deh-col-a, estig-e/estig-a e sito-e/sito-a apresentam perfil semelhante, com menores valores da razão próximo a base do testemunho, com posterior incremento na porção intermediária e nova redução em direção ao topo do testemunho. Este comportamento demonstra as diferentes condições a que foram sujeitos estes sedimentos nos períodos correspondentes, uma vez que a intensidade da degradação foi diferente ao longo do testemunho.

Já para a razão envolvendo o cop/e-cop, embora não tenha sido possível calcular um valor para esta em cada profundidade amostrada, os valores encontrados sugerem que exista uma maior contribuição das fezes dos animais antárticos (como baleias e focas) do que contribuição antrópica, como principal fonte destes compostos para o ambiente (Tabela 8).

TABELA 8 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS (C₂₇ A C₂₉) E ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO DCP-1.

NC: não calculado (um dos compostos apresentou concentração abaixo do LD)

Valores sublinhados foram considerados *outliers* e foram excluídos das representações gráficas

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-12
dehcol-e/dehcol-a ($27\Delta^{5,22E} / 27\Delta^{22E}$)	1,91	1,50	1,50	1,44	1,46	2,40	5,83	7,23	5,17	6,79	6,86
col-e/col-a ($27\Delta^5 / 27\Delta^0$)	4,31	5,36	2,44	4,88	6,16	4,92	6,13	6,12	<u>11,8</u>	8,19	6,63
bras-e/bras-a ($28\Delta^{5,22E} / 28\Delta^{22E}$)	11,7	2,68	1,17	10,9	9,10	1,91	1,95	2,74	1,74	6,00	7,80
camp-e/camp-a ($28\Delta^5 / 28\Delta^0$)	15,9	25,9	4,23	13,5	28,9	25,4	30,5	33,3	<u>19,8</u>	33,1	26,3
estig-e/estig-a ($29\Delta^{5,22E} / 29\Delta^{22E}$)	2,45	2,42	2,26	3,40	5,33	8,22	13,5	11,6	9,43	7,54	3,04
sito-e /sito-a ($29\Delta^5 / 29\Delta^0$)	2,27	4,20	1,72	<u>5,64</u>	1,87	4,19	7,94	4,35	6,51	3,00	1,86
MÉDIA *	4,52	3,23	1,82	5,15	4,79	4,33	7,07	6,41	5,71	6,30	5,24
desvio padrão	3,66	1,38	0,47	3,53	2,84	2,24	3,76	3,02	2,76	1,81	2,34
cop/e-cop	1,40	1,00	0,74	NC	NC	NC	NC	1,00	1,00	NC	1,14

(*) não inclui os dados da razão camp-e/camp-a

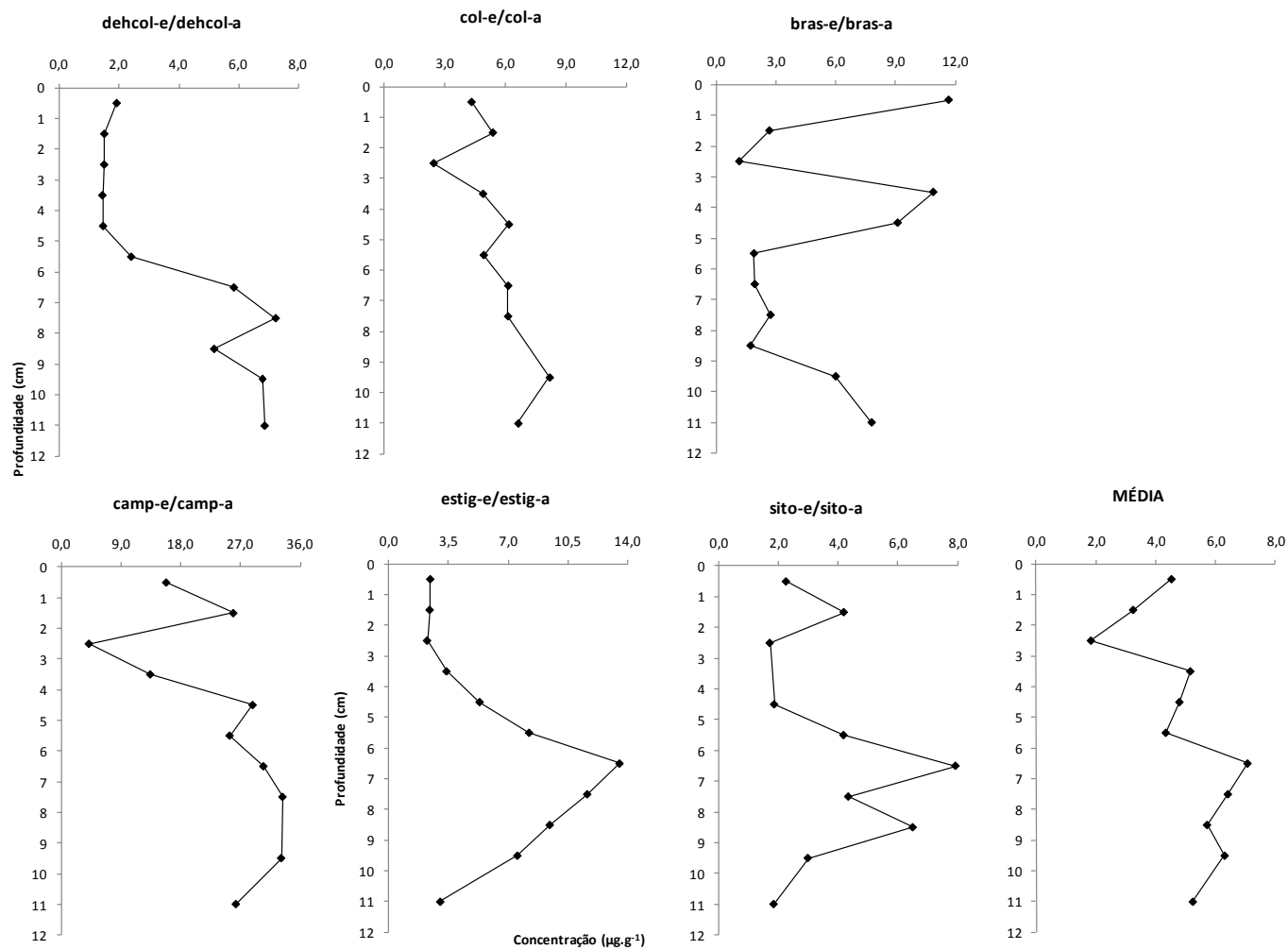


FIGURA 32 - PERFIS DAS RAZÕES ENVOLVENDO OS COMPOSTOS SATURADOS E INSATURADOS E A MÉDIA DESTAS AO LONGO DO TESTEMUNHO DCP-1.

5.4.1.3. Integração dos resultados – Análise de Correlação

De forma a evidenciar possíveis relações entre todos os parâmetros contemplados por este estudo em cada testemunho amostrado, foram realizadas análises dos coeficientes de correlação de Pearson (r , $p < 0,05$), entre os seguintes parâmetros selecionados: a) esteróis biogênicos; b) esteróides fecais; c) clorofila-a; d) feoftina; e) fósforo total; f) % finos (siltes e argilas); g) média das razões (estenol/estanol), e; h) suscetibilidade magnética.

Para compor o conjunto de dados a ser utilizado para as correlações, foram utilizados dois compostos, entre os esteróis biogênicos e esteróides fecais, que apresentaram a distribuição mais próxima daquela apresentada pela ACP, sendo, portanto, representativos dos grupos. Para tal, partiu-se do princípio que a variação entre os compostos foi mínima e, portanto, o valor de r entre eles seria semelhante.

A clorofila-a e a feoftina apresentaram correlação positiva significativa com os esteróis biogênicos ($r=0,75$; $p=0,009$) (Tabela 9). Isso por que alguns destes esteróis são comumente encontrados em diferentes gêneros algais, que tem uma relação direta com os pigmentos nos sedimentos (LAUREILLARD & SALIOT, 1993). Esta correlação também pode confirmar a origem marinha dos esteróis biogênicos, já sugerida anteriormente.

TABELA 9 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (R) ENTRE CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS E ESTERÓIDES FECAIS, CLOROFILA-A E FEOFTINA, FÓSFORO TOTAL, PORCENTAGEM DE SILTES E ARGILAS, MÉDIA RAZÕES ESTENOL/ESTANOL E SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA (SM) PARA O TESTEMUNHO DCP-1.

Parâmetros Determinados	Esteróis Biogênicos	Esteróis Fecais	Clorofila-a	Feoftina	Fósforo total	% silte + argila	Média razões	SM
<i>Esteróis Biogênicos</i>		-0,17	0,80	0,75	0,52	0,39	-0,11	-0,57
<i>Esteróis Fecais</i>			0,01	0,05	0,37	0,39	-0,71	-0,34
<i>Clorofila-a</i>				0,89	0,47	0,44	-0,32	-0,81
<i>Feoftina</i>					0,57	0,60	-0,48	-0,78
<i>Fósforo total</i>						0,85	-0,74	-0,77
<i>% silte + argila</i>							-0,83	-0,71
<i>Média razões</i>								0,69
<i>SM</i>								

* os valores em negrito na tabela acima correspondem a um "r" significativo ao nível de 0,05

Estes resultados mostram que apesar dos pigmentos serem considerados ferramentas menos robustas que os esteróis para detectar a origem da matéria orgânica marinha, eles acompanharam o mesmo padrão entre si, sendo esta afirmação confirmada pela correlação verificada entre estes parâmetros. Assim, sugere-se que, para futuros estudos nesta região, os pigmentos possam ser utilizados

para uma primeira caracterização da área em questão, para que possam ser escolhidos (em um segundo momento), os locais mais adequados para o emprego de análises com um custo maior, como é o caso dos esteróis.

A porcentagem de finos (siltes e argilas) apresentou correlação negativa significativa com a suscetibilidade magnética ($r = -0,71$; $p = 0,015$). Este comportamento já foi relatado por YOON *et al.*, (2006), onde o autor relatou ter encontrado uma quantidade relativamente elevada de cascalhos e areias em seu testemunho, associadas com um aumento da intensidade magnética.

A suscetibilidade magnética também apresentou correlação negativa significativa com o fósforo total ($r = -0,77$; $p = 0,01$) e com os pigmentos clorofila-a ($r = -0,81$; $p = 0,002$) e feoftina ($r = -0,78$; $p = 0,005$). Isso demonstra que os minerais magnéticos disponibilizados pelos eventos de vulcanismo ou mesmo pelas atividades geotermiais, principalmente Al, Fe, Mn e Zn (DEHEYN *et al.*, 2005), não estão sendo utilizados pelos organismos para a produção primária local. Assim, acredita-se que estes elementos disponibilizados pelo continente não são capazes de favorecer os processos marinhos, fazendo com que não exista uma relação entre a matéria orgânica produzida neste ambiente e os minerais magnéticos.

Especula-se também que este padrão verificado possa ser resultado do bloqueio da passagem da luz solar promovida pelos materiais destes eventos de vulcanismo, culminando em menores taxas de produção primária.

Apesar disso, YOON *et al.*, (2006) ao analisar um testemunho de um lago na Ilha Rei George, verificou que baixos valores de suscetibilidade magnética correspondem a períodos de alta produção biológica, que por sua vez são caracterizadas por uma predominância de sedimentos finos.

Sabendo que a feoftina é um produto de degradação da clorofila-a (STRICKLAND & PARSONS, 1972), seria esperado que estes dois parâmetros estivessem inversamente correlacionados. No entanto, para este testemunho foi verificada uma correlação positiva significativa entre eles ($r = 0,89$; $p = 0,0001$), o que provavelmente pode ser reflexo de uma elevada produtividade primária. Esta produtividade seria de tanta intensidade, que resultaria em altas concentrações de clorofila-a e feoftina, uma vez que elevadas taxas de degradação também ocorreriam.

A porcentagem de finos (siltes e argilas) apresentou correlação positiva significativa com o fósforo total ($r = 0,85$; $p = 0,001$). Este padrão corrobora com resultados de outros autores, uma vez que ANDIEUX & AMINOT (2001), em seu trabalho sobre a correlação entre as frações de fósforo nos sedimentos e a granulometria, encontraram que o fósforo é significativamente relacionado com a porção fina dos sedimentos ($<63 \mu\text{m}$).

Sabendo que a média da razão estenol/estanol é um indicador dos processos de transformação da matéria orgânica marinha é factível que uma correlação negativa significativa desta com o fósforo total ($r = -0,74$; $p = 0,009$) e com a percentagem de finos ($r = -0,83$; $p = 0,001$) indique que as taxas de conversão das moléculas (de insaturadas para saturadas) são favorecidas quando existe maior produção de matéria orgânica, ou seja, maiores concentrações de fósforo (considerando que este esteja na forma de fósforo orgânico, em sua maioria) e maior quantidade de sedimentos finos (siltes e argilas).

Da mesma forma, a correlação negativa significativa dos esteróides fecais com a média das razões estenol/estanol ($r = -0,71$; $p = 0,015$), indica que as taxas de conversão molecular são favorecidas quando existe uma maior concentração de esteróides fecais no ambiente.

A correlação positiva significativa da média das razões estenol/estanol com a susceptibilidade magnética ($r = 0,69$; $p = 0,018$) indica que, quanto maior a disponibilidade de metais magnéticos no ambiente (resultado de uma maior deposição), menores serão as taxas de conversão das moléculas e, conseqüentemente, maior será a preservação dos compostos nos sedimentos.

5.4.2. Testemunho DCP-2

5.4.2.1. Perfil geral dos esteróis determinados

As concentrações dos compostos neste testemunho variaram de <LD a $3,69 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. A Tabela 10 mostra os valores absolutos dos compostos determinados e os perfis verticais de distribuição destes, bem como os esteróis totais, podem ser visualizados na Figura 33.

O perfil dos esteróis totais apresentou concentração variando de $0,297$ a $8,985 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, sendo as maiores concentrações verificadas na porção intermediária do testemunho (entre 2-4 cm). Assim como no testemunho DCP-1, este apresentou uma distribuição muito semelhante aos perfis construídos com os autovetores fornecidos pela Análise dos Componentes Principais (ACP) e uma discussão detalhada sobre estas variações será vista adiante.

Em geral, todos os compostos seguem a tendência esperada, com concentrações menores na base do testemunho, concentrações variáveis de acordo

com o composto nas porções intermediárias e as maiores concentrações nas primeiras camadas dos sedimentos, que são as mais recentes.

A maior contribuição verificada neste testemunho corresponde ao colesterol, que apresentou concentrações variando desde <LD a $3,69 \mu\text{g.g}^{-1}$ (em 2-3 cm). As fontes marinhas, onde se inclui o zooplâncton, uma ampla diversidade de fitoplâncton e demais organismos da fauna marinha Antártica, como pingüins e focas (VENKATESAN & SANTIAGO, 1989; GREEN & NICHOLS, 1995; MARTINS *et al.*, 2007) são as prováveis fontes destes compostos neste local. Estes resultados parecem refletir uma elevada produtividade algal, com condições favoráveis à preservação e ausência de atuação da fauna bêntica nestes sedimentos (VOLKMAN, 1986).

Embora presente em concentrações relativamente mais baixas que o colesterol, os esteróis campesterol e sitosterol também foram encontrados em concentrações elevadas (com valores variando de $0,041$ a $1,667 \mu\text{g.g}^{-1}$ e 0 a $1,141 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente), indicando a importante contribuição de zoo e fitoplâncton (cianobactérias e primnesiófitas) (VOLKMAN, 1986; LAUREILLARD & SALIOT, 1993; MUDGE & SEGUEL, 1999).

Assim como ocorreu no testemunho DCP-1, a presença de concentrações detectáveis de outros compostos como deidrocolesterol, coprostanona, estigmastanol e dinosterol, reforça a multiplicidade de fontes que contribuem para a composição da matéria orgânica sedimentar da região.

TABELA 10 - CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS ESTERÓIS PARA O TESTEMUNHO DCP-2, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ DE SEDIMENTO SECO.

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7
coprostanol ($27\Delta^0$)	0,010	0,010	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
epicoprostanol ($27\Delta^0$)	0,051	0,016	0,010	<LD	0,028	0,010	0,010
coprostanona *	0,678	0,468	0,066	0,188	0,014	0,075	0,071
dehidrocolesterol ($27\Delta^{5,22E}$)	0,374	0,132	0,532	0,524	0,230	0,179	0,132
dehidrocolestanol ($27\Delta^{22E}$)	0,026	<LD	0,038	0,037	0,018	<LD	<LD
colestonona *	<LD	0,055	0,073	0,027	0,031	0,013	<LD
colesterol ($27\Delta^5$)	2,650	0,083	3,690	3,284	0,975	<LD	<LD
colestanol ($27\Delta^0$)	0,078	0,018	0,144	0,131	0,057	<LD	0,028
brassicasterol ($28\Delta^{5,22E}$)**	0,117	0,079	0,170	0,108	0,039	<LD	<LD
brassicastanol ($28\Delta^{22E}$)**	0,085	0,057	0,070	0,056	0,026	0,024	0,016
campesterol ($28\Delta^5$)	0,999	0,045	1,667	1,638	0,978	0,047	0,041
campestanol ($28\Delta^0$)	<LD	0,063	0,084	0,089	0,044	0,038	0,044
estigmasterol ($29\Delta^{5,22E}$)	0,129	0,028	0,211	0,197	0,091	0,035	<LD
estigmastanol ($29\Delta^{22E}$)	0,201	0,365	0,221	0,137	0,081	0,186	0,036
sitosterol ($29\Delta^5$)	0,815	0,012	1,141	0,956	0,396	<LD	<LD
sitostanol ($29\Delta^0$)	0,079	0,131	0,204	0,067	0,048	<LD	<LD
dinosterol ($30\Delta^{22}$)	0,529	0,025	0,813	0,666	0,288	<LD	<LD
OLs Totais ***	6,082	1,038	8,985	7,890	3,271	0,509	0,297

< LD: abaixo do limite de detecção do método (< 0,010 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

* Cetonas

** Isômero 24β pode estar coeluído com o isômero 24α

*** Soma dos esteróis biogênicos (não inclui coprostanol, epicoprostanol, coprostanona e colestonona)

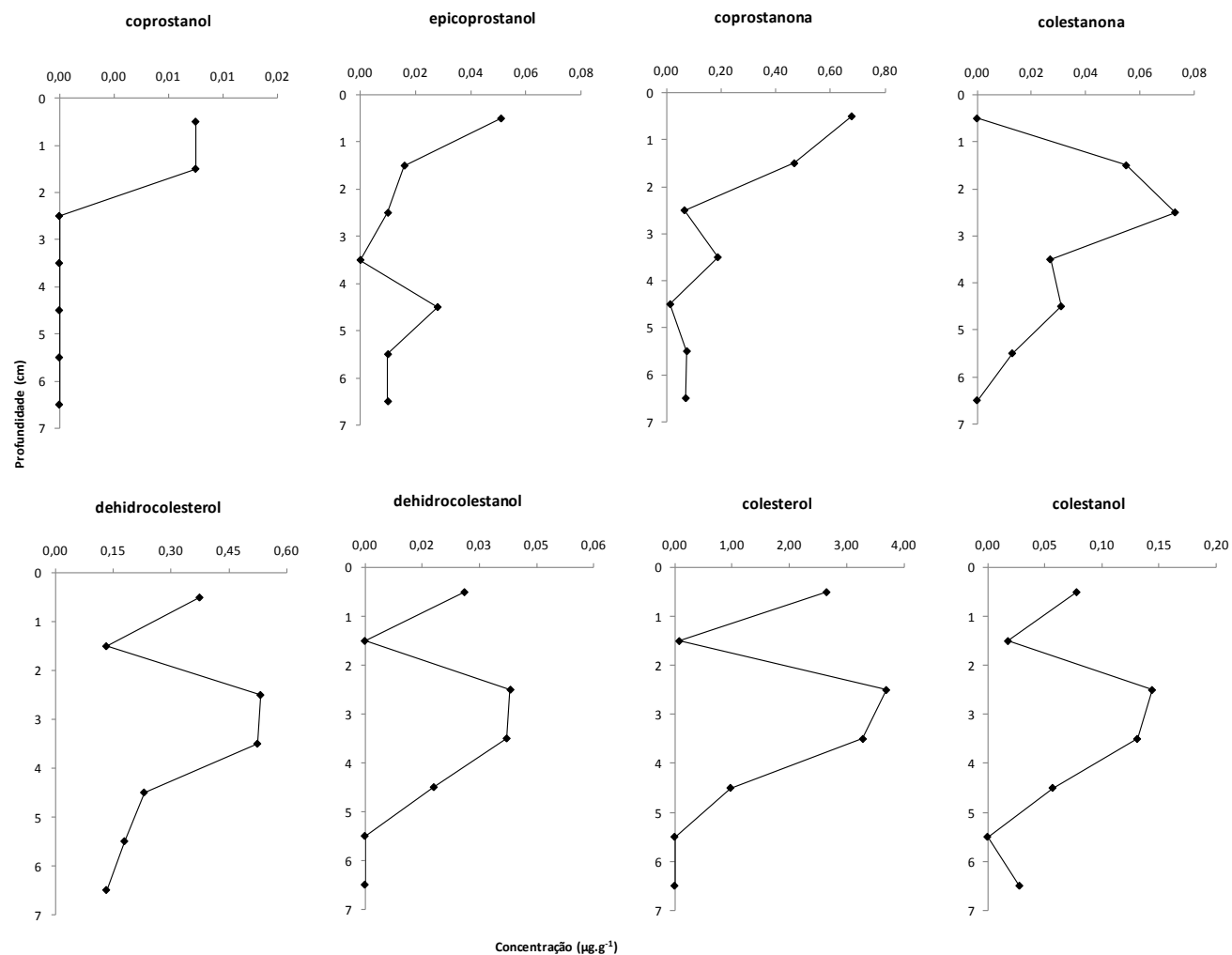


FIGURA 33 - (CONTINUA) PERFIS VERTICAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS 17 ESTERÓIDES DETERMINADOS E OS ESTERÓIS TOTAIS NO TESTEMUNHO DCP-2 (EM µg.g⁻¹).

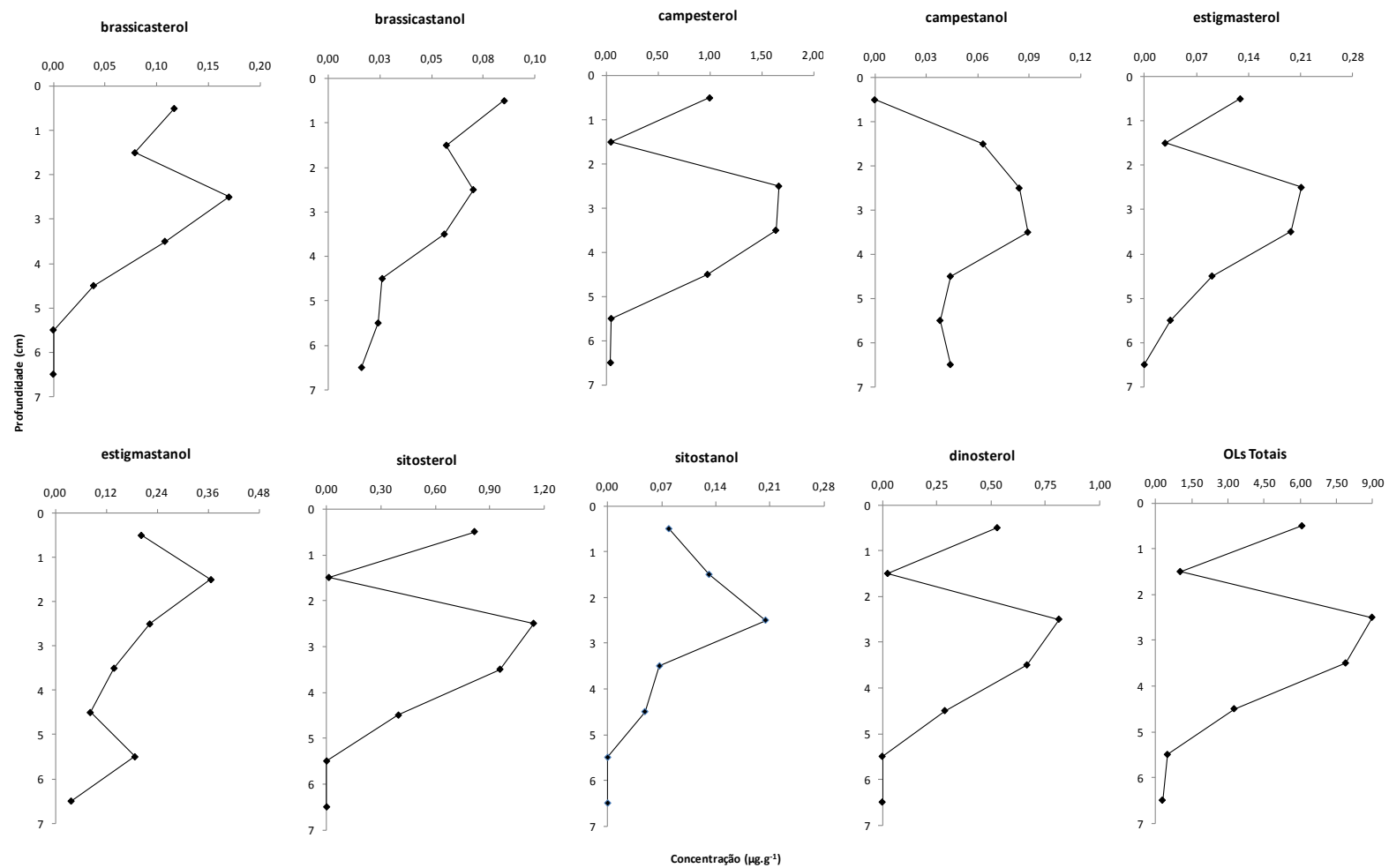


FIGURA 33 - (CONCLUSÃO) PERFIS VERTICAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS 17 ESTERÓIDES DETERMINADOS E OS ESTERÓIS TOTAIS NO TESTEMUNHO DCP-2 (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$).

Os esteróis dehidrocolesterol, dehidrocolestanol, colesterol, colestanol, brassicasterol, brassicastanol, campesterol, estigmasterol, sitosterol e dinosterol, apesar de apresentarem diferenças nas concentrações absolutas, possuem distribuições verticais semelhantes (Figura 33).

Estes apresentam menores concentrações nas camadas próximas à base do testemunho, seguido por um aumento nas concentrações nas profundidades entre 2 e 4 cm, chegando estas a serem maiores, inclusive, que a própria concentração do topo do testemunho, com posterior diminuição brusca nas seções próximas a superfície. Este padrão comum de distribuição ao longo do testemunho pode ser resultado da similaridade no aporte de matéria orgânica ao longo dos anos para este ambiente (VOLKMAN, 1986).

Especula-se, também, que estas oscilações verificadas nas concentrações destes compostos possam estar ligadas aos eventos de erupções vulcânicas. Entretanto, somente dados de datação contrastados com as datas das erupções vulcânicas poderiam vir a confirmar tal suposição.

Os esteróis saturados campestanol, estigmastanol e sitostanol apresentam a mesma tendência entre si, com baixas concentrações na base do testemunho (com exceção do campestanol), sofrendo um leve aumento em 1-2 cm e 2-3 cm e uma posterior diminuição, culminando em uma menor concentração na superfície (0-1 cm). Este padrão pode refletir as diferentes condições redox vigentes durante o assentamento desta matéria orgânica, culminando em uma menor ou maior contribuição da molécula saturada.

Uma pequena diferenciação entre eles ocorre na profundidade entre 5-6 cm, onde para o estigmastanol aparece um pico mais pronunciado. Também é possível notar que as concentrações deste esterol saturado apresentam-se ligeiramente superiores ao seu isômero insaturado estigmasterol, o que pode ser justificado por uma maior tendência de redução bacteriana da molécula parental em relação aos demais compostos.

O perfil do coprostanol mostrou concentrações baixas para este composto, o que indica pequena contribuição de fezes de mamíferos marinhos para o ambiente. Nota-se que este foi detectado apenas nas camadas superficiais, sendo este resultado do aporte recente e que, portanto, ainda não sofreu os processos de degradação.

O epicoprostanol, assim como o coprostanol, foi encontrado em baixas concentrações (com máximo de $0,051 \mu\text{g.g}^{-1}$), sendo estas menores na base do testemunho, com posterior aumento em direção à superfície, sendo destaque o pico verificado em 4-5 cm, que provavelmente corresponda a um aporte recente pontual.

A cetona coprostanona apresentou concentrações relativamente mais elevadas que em outras regiões antárticas (MARTINS *et al.*, 2002; MARTINS *et al.*, 2005), apresentando um máximo de $0,678 \mu\text{g.g}^{-1}$, o que talvez possa ser explicado pela maior contribuição de fezes de animais marinhos, como algumas espécies de focas. O perfil desta apresenta baixas concentrações na base do testemunho, devido à atuação dos processos de degradação, apresentando um leve aumento na profundidade entre 3-4 cm e posterior enriquecimento nas camadas superiores devido ao aporte recente.

A outra cetona, colestanona apresentou concentrações mais baixas, sendo esta em uma escala de 10 vezes menor do que a cetona anterior, com uma concentração máxima de $0,073 \mu\text{g.g}^{-1}$, o que se justifica pelo fato desta cetona ser um produto da transformação diagenética e não ter uma fonte marinha ou fecal; assim, os menores valores podem ser justificados pela baixa taxa de conversão. Ainda, verifica-se que este composto não foi detectado na base do testemunho, sendo seguido por um pronunciado aumento entre as profundidades de 1 e 3 cm e outra diminuição na superfície, onde esta não foi encontrada.

Neste testemunho, assim como ocorreu em DCP-1, todos os compostos (com exceção do estigmasterol e seu homólogo estigmastanol), apresentaram concentrações mais elevadas nos esteróis insaturados quando comparado com os saturados, indicando baixa taxa de hidrogenação bacteriana e processos diagenéticos na matéria orgânica pós-depositada.

Analisando a ACP gerada para este testemunho (Figura 34), nota-se que embora não haja uma separação tão clara entre os compostos como houve no testemunho DCP-1, é possível observar uma maior relação dos esteróis fecais coprostanol e epicoprostanol, a cetona coprostanona e o saturado estigmastanol, com as camadas superficiais dos sedimentos, especialmente com os primeiros centímetros (0-1 cm e 1-2 cm), sendo estes coincidentes com os mais elevados valores de fósforo total verificados no testemunho. Este padrão pode ser resultado da contribuição das fezes dos organismos marinhos antárticos.

Os compostos dehidrocolesterol, dehidrocolestanol, colesterol, colestanol, campesterol, estigmasterol, sitosterol e dinosterol, que em geral refletem a produção primária, estão fortemente relacionados com a profundidade de 2-3 cm, devido ao pico de alta concentração nesta profundidade do testemunho, sendo este coincidente com as mais elevadas concentrações de feofitina. O campestanol está relacionado com a profundidade de 3-4 cm, por apresentar este mesmo pico, citado anteriormente, na camada 1 cm abaixo dos compostos anteriores.

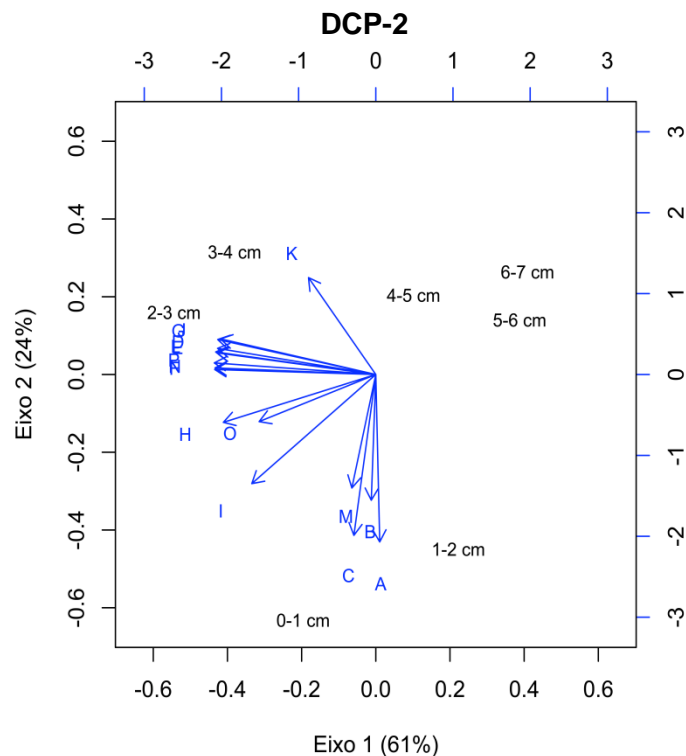


FIGURA 34 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) DO TESTEMUNHO DCP-2, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A- COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D- DEHIDROCOLESTEROL; E- DEHIDROCOLESTANOL; F- COLESTEROL; G- COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL; K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- SITOSTEROL; O- SITOSTANOL E; P- DINOSTEROL.

Os compostos brassicasterol, brassicastanol e sitostanol não estão correlacionados com nenhuma profundidade específica, mas nota-se que eles estão inversamente correlacionados com a base do testemunho, nas profundidades de 4-5 cm, 5-6 cm e 6-7 cm. Este comportamento pode ser ocasionado pela simultânea diminuição em suas concentrações nestas camadas, que também são acompanhadas pela diminuição nas concentrações dos pigmentos fotossintéticos, chegando a valores abaixo do limite de detecção para o brassicasterol e sitostanol.

Nesta ACP, o eixo 1 também é responsável pela maior parte da explicação dos dados (61%), enquanto o eixo 2 explica 24%.

Através desta análise de agrupamento é possível verificar, ainda, que os compostos dehidrocolesterol, dehidrocolestanol, colesterol, colestanol, brassicasterol, brassicastanol, campesterol, estigmasterol, sitosterol, sitostanol e dinosterol, compreendem o grupo relacionado com valores negativos do eixo 1 da ACP e, portanto, tem o perfil geral representado pelo gráfico com os autovetores das variáveis em relação ao eixo 1 (Figura 35A). Já os compostos coprostanol, epicoprostanol,

coprostanona e estigmastanol formam um grupo relacionado com valores negativos do eixo 2, representado com o gráfico dos autovetores das variáveis em relação ao eixo 2 (Figura 35B). O composto campestanol não pode ser explicado por nenhuma destas distribuições, uma vez que não esteve agrupado aos dois grupos principais citados anteriormente.

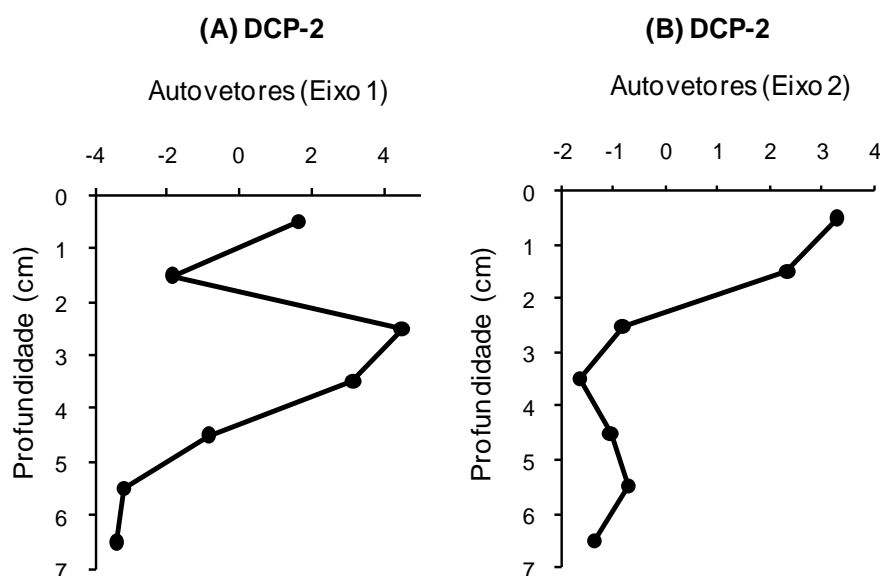


FIGURA 35 - PERFIL CONSTRUÍDO COM OS AUTOVETORES DO EIXO 1 E EIXO 2, RESPECTIVAMENTE (A E B), FORNECIDOS PELA ACP PARA O TESTEMUNHO DCP-2.

A Figura 35A apresenta um perfil representando as baixas concentrações na base do testemunho, o que corresponde à matéria orgânica imobilizada (refratária), e estas aumenta em direção ao topo do testemunho, culminando com um pico pronunciado na profundidade entre 2-3 cm. Este destacado aumento pode corresponder ao mesmo pico verificado no testemunho DCP-2 entre 3-4 cm, onde possíveis diferenças na taxa de sedimentação entre os locais de amostragem, causadas por diferenças nos processos deposicionais, como revelado pela análise granulométrica, justificariam a variação de 1 cm entre os dois testemunhos.

Assim, é possível que o mesmo evento natural, que resultou em maior aporte de matéria orgânica em DCP-1, tenha contribuído no período relativo a seção 2-3 cm em DCP-2.

Em 1-2 cm, a distribuição reflete o retorno da concentração aos níveis verificados para a matéria orgânica imobilizada encontrada na base do testemunho, aumentando novamente na camada mais superficial, que corresponde à matéria orgânica que ainda não sofreu ação dos processos de degradação.

Já a Figura 35B, o perfil representa as menores concentrações na base do testemunho, devido à ausência de esteróides fecais graças a processos pós-deposicionais, e um incremento em suas concentrações nas camadas superiores,

culminando em um pico pronunciado entre 1-2 cm, assim como ocorreu no perfil de distribuição do fósforo total.

Este máximo no perfil parece corresponder ao pico verificado no testemunho DCP-1 na camada entre 2-3 cm, uma vez que a partir destas profundidades, a comparação entre os perfis dos autovetores se mostra muito semelhante. Este distribuição confirma a tendência verificada anteriormente, onde uma diferença de 1 cm entre seções aparentemente similares, nos dois testemunhos, pode ser explicada em razão de diferentes taxas locais de sedimentação. Assim como em DCP-1, este aumento corresponde ao aporte recente pontual e, portanto, ainda não degradado e proveniente das fezes de organismos, como baleias e focas.

5.4.2.2. Razões envolvendo os esteróis determinados

Neste testemunho, as razões envolvendo moléculas *parentais* e saturadas encontram-se representados na Tabela 11 e Figura 36. De uma maneira geral, as variações entre os pares de esteróis não possibilita estabelecer um padrão geral com predominância de uma ou outra forma de molécula, seja ela saturada ou insaturada, especialmente para as razões camp-e/camp-a, estig-e/estig-a e sito-e/sito-a.

A razão entre os pares col-e/col-a, estig-e/estig-a, sito-e/sito-a, bras-e/bras-a e camp-e/camp-a evidencia que os sedimentos próximos a base do testemunho apresentam menores valores para a razão, caracterizando a ocorrência de diagênese da matéria orgânica, tanto na coluna d'água quanto nos sedimentos. Um gradual aumento é verificado nas camadas acima desta, culminando em um maior valor da razão na profundidade entre 3-4 cm, demonstrando o predomínio de moléculas insaturadas e indicando a existência de condições favoráveis a preservação do esterol não reduzido.

Segue-se com uma diminuição nas camadas logo acima, culminando em um menor valor da razão na profundidade entre 1-2 cm, o que indica predomínio de moléculas saturadas para todas as razões (com exceção da bras-e/bras-a) e de processos de transformação da matéria orgânica sedimentar.

O par dehcól-e/dehcól-a indica a presença de esteróis insaturados, indicando uma aparente baixa taxa de transformação das moléculas insaturadas imobilizadas, sendo esta ausência de conversão molecular provavelmente reflexo das condições anóxicas vigentes durante a deposição, que acabam por favorecer a preservação dos sedimentos em detrimento da degradação.

TABELA 11- VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS (C₂₇ A C₂₉) E ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO DCP-2.

NC: não calculado (um dos compostos apresentou concentração abaixo do LD)

Valores sublinhados foram considerados *outliers* e foram excluídos das representações gráficas

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7
dehcol-e/dehcol-a (<u>27Δ^{5,22E} / 27Δ^{22E}</u>)	14,4	NC	14,0	14,2	12,8	NC	NC
col-e/col-a (<u>27Δ⁵ / 27Δ⁰</u>)	34,0	4,61	25,6	25,1	17,1	NC	0,00
bras-e/bras-a (<u>28Δ^{5,22E} / 28Δ^{22E}</u>)	1,38	1,39	2,43	1,93	1,50	0,00	0,00
camp-e/camp-a (<u>28Δ⁵ / 28Δ⁰</u>)	NC	0,71	19,8	18,4	22,2	1,24	0,93
estig-e/estig-a (<u>29Δ^{5,22E} / 29Δ^{22E}</u>)	0,64	0,08	0,95	1,44	1,12	0,19	0,00
sito-e/sito-a (<u>29Δ⁵ / 29Δ⁰</u>)	10,3	0,09	5,59	14,3	8,25	NC	NC
MÉDIA *	12,1	1,38	11,4	12,5	10,5	0,48	0,23
desvio padrão	12,1	1,69	9,16	8,49	7,75	0,54	0,40
cop/e-cop	0,20	0,63	NC	NC	NC	NC	NC

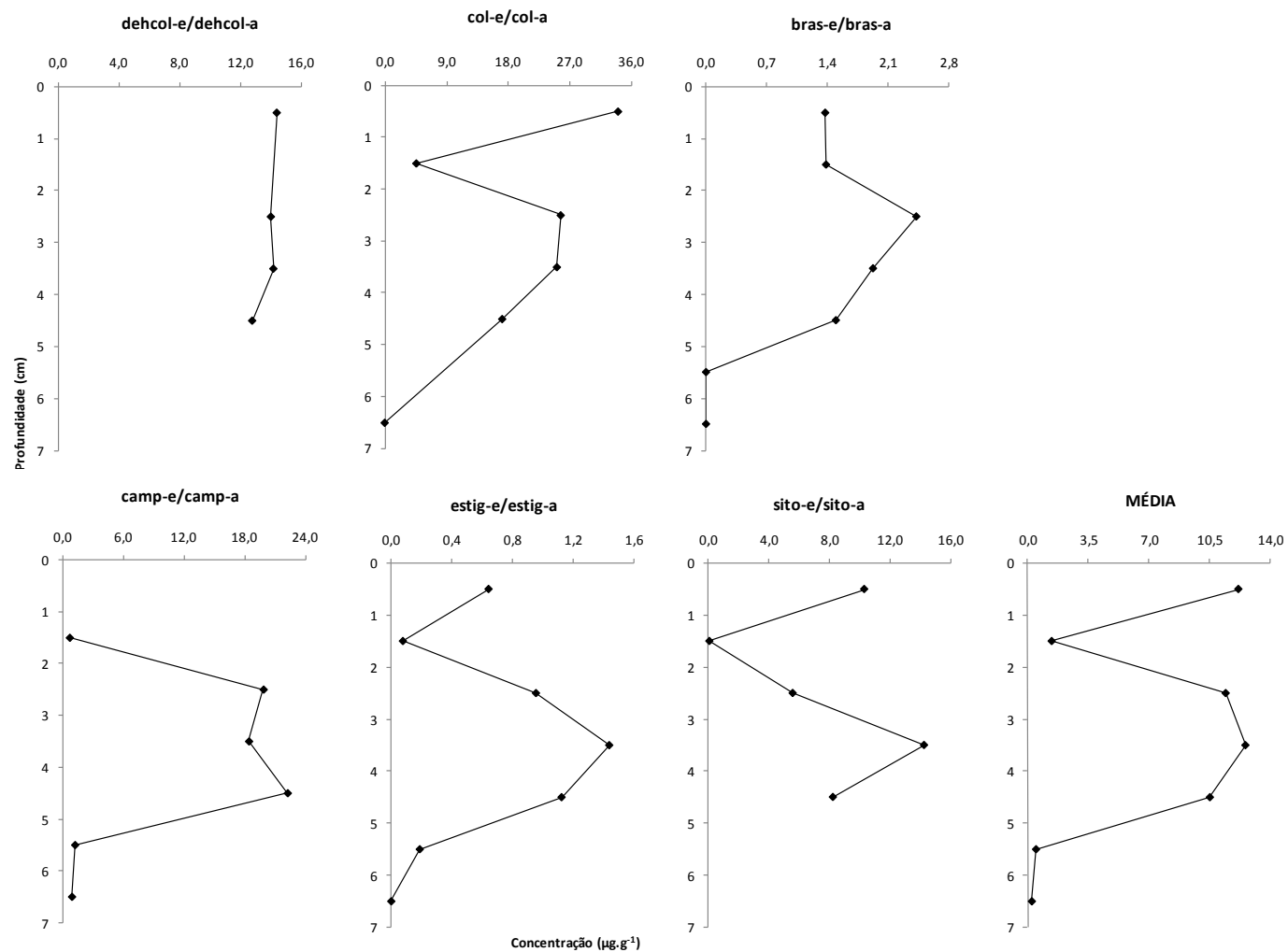


FIGURA 36 - PERFIS DAS RAZÕES ENVOLVENDO OS COMPOSTOS SATURADOS E INSATURADOS E A MÉDIA DESTAS AO LONGO DO TESTEMUNHO DCP-2.

A razão envolvendo os compostos cop/e-cop neste mesmo testemunho (Tabela 11) apresenta nas duas profundidades onde este pode ser calculado, valores muito abaixo ($< 0,63$) do limite preconizado por VENKATESAN & SANTIAGO (1989) como indicativo de contribuição por esgoto. Este resultado confirma a origem natural destes compostos para o ambiente, que tem como principal fonte as fezes dos mamíferos marinhos locais (MARTINS *et al.*, 2002) e, segundo JENG & HAN (1994), sugere a existência dos processos de hidrogenação do colesterol.

O perfil das médias de todas as razões em cada profundidade (Figura 36) demonstra que nas camadas próximas a base do testemunho (entre 5-6 cm e 6-7 cm) houve o predomínio de moléculas saturadas. Nas camadas logo acima um gradual aumento é verificado, demonstrando que algum processo natural fez com que parte destas moléculas insaturadas existentes fosse convertida em moléculas saturadas nas camadas logo abaixo, evidenciando a atuação dos processos de hidrogenação de esteróis parentais mediada por microorganismos (CARREIRA *et al.*, 2002).

Uma brusca redução na razão é verificada a partir de 2-3 cm, demonstrando que a matéria orgânica sofreu mais intensamente os processos de degradação na coluna d'água e nos sedimentos, podendo este também ser resultado da bioturbação promovida por organismos bentônicos, freqüentes nas primeiras camadas dos sedimentos e que ocasionam uma oxigenação destes (ROSENBERG, 2001), favorecendo a transformação das moléculas; no topo do testemunho (0-1 cm) a matéria orgânica se manteve mais preservada.

5.4.2.3. Integração dos resultados – Análise de Correlação

De acordo com os resultados obtidos para este testemunho (Tabela 12), o fósforo total apresentou correlação positiva significativa com a feoftina ($r= 0,91$; $p=0,004$), sendo este provavelmente reflexo da produção primária “estimulada” pelo aporte de fósforo no ambiente, fazendo com que as concentrações dos pigmentos fotossintéticos, como a feoftina, acompanhem este aumento nas concentrações de fósforo total. Isso se aplica principalmente a um ambiente como a Ilha Deception, que pode ser considerado um ambiente único devido à conjunção de características polares e geotérmicas (DEHEYN *et al.*, 2005), que contribuem com diferentes tipos de materiais para o meio, estimulando a produção primária.

TABELA 12 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (R) ENTRE CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS E ESTERÓIDES FECAIS, CLOROFILA-A E FEFTINA, FÓSFORO TOTAL, PORCENTAGEM DE SILTES E ARGILAS, MÉDIA RAZÕES ESTENOL/ESTANOL E SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA (SM) PARA O TESTEMUNHO DCP-2.

<i>Parâmetros Determinados</i>	<i>Esteróis Biogênicos</i>	<i>Esteróis Fecais</i>	<i>Clorofila-a</i>	<i>Feoftina</i>	<i>Fósforo total</i>	<i>% silte + argila</i>	<i>Média razões</i>	<i>SM</i>
<i>Esteróis Biogênicos</i>		0,11	0,30	0,73	0,57	-0,45	0,91	0,41
<i>Esteróis Fecais</i>			0,66	0,08	0,30	0,58	0,39	-0,43
<i>Clorofila-a</i>				0,44	0,41	0,08	0,47	0,31
<i>Feoftina</i>					0,91	-0,09	0,57	0,63
<i>Fósforo total</i>						0,23	0,51	0,37
<i>% silte + argila</i>							-0,37	-0,59
<i>Média razões</i>								0,24
<i>SM</i>								

* os valores em negrito na tabela acima correspondem a um "r" significativo ao nível de 0,05

A correlação significativa verificada entre a média da razão estenol/estanol com os esteróis biogênicos ($r= 0,91$; $p=0,004$) é resultado do predomínio dos esteróis biogênicos insaturados, ou seja, na forma não convertida pelos processos pós-deposicionais.

A ausência de correlação verificada entre o fósforo total e os esteróides fecais, assim como ocorreu em DCP-1, sugere que a fonte principal do fósforo total nos sedimentos desta região não é oriunda das fezes dos organismos marinhos (como focas e pingüins), como seria esperado.

Diferentemente do testemunho anterior, não foi verificada uma correlação entre os esteróis biogênicos e os pigmentos clorofila-a e feoftina. Estes resultados podem sugerir que as algas quantificadas e representadas pela concentração dos pigmentos, não sejam as mesmas responsáveis pelas fontes dos esteróis biogênicos, uma vez que é sabido que existe uma vasta gama de algas onde estes compostos são verificados (LAUREILLARD & SALIOT, 1993).

A ausência de correlação entre a suscetibilidade magnética e o fósforo total e com os pigmentos clorofila-a e feoftina provavelmente indique que exista neste ponto uma maior lixiviação, resultado da geomorfologia da ilha.

5.5. Esteróis na Ilha Pingüim

5.5.1. Testemunho PGI-1

5.5.1.1. Perfil geral dos esteróis determinados

Neste testemunho as concentrações dos compostos analisados variaram de <LD a 2,415 $\mu\text{g.g}^{-1}$. A Tabela 13 mostra os valores absolutos dos compostos analisados, enquanto a Figura 37 apresenta os perfis verticais de distribuição destes e dos esteróis totais.

O perfil dos esteróis totais apresentou concentração variando de 2,077 a 9,049 $\mu\text{g.g}^{-1}$, sendo que os mais elevados valores foram verificados na porção mais próxima ao topo do testemunho (de 0-6 cm). Este perfil foi semelhante ao construído com os autovetores fornecidos pela Análise dos Componentes Principais (ACP) e, será discutido adiante.

O esterol predominante neste testemunho foi o campesterol, que apresentou concentrações variando de 0,489 a 2,415 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (na profundidade entre 14-15cm), o que pode ser explicado por uma maior contribuição por cianobactérias e primnesiófitas (VOLKMAN, 1986), além de dinoflagelados, macroalgas e musgos (LAUREILLARD *et al.*, 1997). Estes resultados são condizentes com o esperado, uma vez que em Lions Rump, localizado na margem oposta da Baía Rei George, grande parte do território é dominado por duas espécies de musgos, além de apresentar contribuições de 13 diferentes espécies de macroalgas bênticas, que incluem espécies de rodófitas, clorófitas e feófitas (SCAR BULLETIN, 2002).

No entanto, contribuições significativas dos compostos colesterol, brassicasterol, sitosterol, dehidrocolesterol, brassicastanol, estigmasterol, sitostanol e dinosterol também foram verificadas ao longo deste testemunho, demonstrando a importante contribuição de diferentes fontes como fito e zooplâncton (cianobactérias, primnesiófitas, dinoflagelados e diatomáceas) para o ambiente em questão (VOLKMAN, 1986; MUDGE & SEGUÉL, 1999; JENG & HUH, 2001; SCAR BULLETIN, 2002), bem como a ocorrência de processos transformação diagenética desta matéria orgânica (VOLKMAN, 1986; MARTINS *et al.*, 2007).

Demais compostos, como também foram encontrados, demonstrando o constante aporte de diferentes fontes de matéria orgânica para este ambiente (fito e zooplâncton em geral).

Nota-se nesta coluna sedimentar (Figura 37) que a distribuição vertical mais comum verificada em testemunhos de regiões não anóxicas (maiores concentrações logo nas primeiras camadas dos sedimentos, com posterior diminuição em direção a base) não se reproduz para todos os compostos analisados.

Os compostos coprostanol, epicoprostanol e coprostanona apresentam uma tendência semelhante, com concentrações relativamente constantes nas camadas intermediárias e mais profundas do testemunho. Um máximo de concentração é perceptível entre 2-3 cm e outro aumento menor entre 3-4 cm, sendo estes associados ao aporte recente, de material ainda não degradado, de fezes de mamíferos marinhos antárticos, como focas e baleias, além de pingüins (VENKATESAN & MIRSADEGHI, 1992; GREEN *et al.*, 1992; MARTINS *et al.*, 2002).

TABELA 13 - CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS ESTERÓIS PARA O TESTEMUNHO PGI-1, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ DE SEDIMENTO SECO.

Profundidade (cm)	0-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	15-16	16-17
coprostanol ($27\Delta^0$)	0,054	0,128	0,067	0,017	0,014	0,010	0,011	0,011	<LD	0,010	0,014	0,010	0,010	0,010	<LD	<LD
epicoprostanol ($27\Delta^0$)	0,068	0,176	0,057	0,038	0,035	0,013	0,031	0,014	0,021	0,031	0,034	0,041	0,032	0,013	0,017	0,036
coprostanona *	0,315	0,440	0,324	0,062	0,028	0,030	0,049	0,049	0,035	0,024	0,025	0,036	0,041	0,056	0,042	0,044
dehidrocolesterol ($27\Delta^{5,22E}$)	0,535	0,492	0,494	0,343	0,214	0,137	0,160	0,214	0,254	0,201	0,227	0,175	0,271	0,301	0,101	0,300
dehidrocolestanol ($27\Delta^{22E}$)	0,207	0,216	0,142	0,129	0,089	0,057	0,100	0,101	0,098	0,074	0,078	0,103	0,082	0,128	0,074	0,105
colestonona *	0,402	0,292	0,074	0,123	0,183	0,071	0,326	0,163	0,160	0,062	0,062	0,058	0,112	0,075	0,105	0,053
colesterol ($27\Delta^5$)	1,103	0,821	0,783	0,547	0,403	0,314	0,418	0,367	0,277	0,245	0,251	0,345	0,255	0,473	0,266	0,351
colestonol ($27\Delta^0$)	0,351	0,423	0,275	0,197	0,111	0,054	0,113	0,101	0,098	0,067	0,093	0,082	0,073	0,091	0,088	0,114
brassicasterol ($28\Delta^{5,22E}$)**	1,387	0,633	0,450	0,221	0,163	0,092	0,113	0,133	0,096	0,093	0,070	0,171	0,068	0,118	0,090	0,108
brassicastanol ($28\Delta^{22E}$)**	0,407	0,387	0,200	0,121	0,094	0,059	0,068	0,078	0,055	0,024	0,043	0,063	0,030	0,072	0,057	0,060
campesterol ($28\Delta^5$)	0,489	0,525	1,045	1,460	1,999	1,972	2,205	2,280	1,823	0,693	0,715	1,216	1,180	2,415	1,615	1,544
campestanol ($28\Delta^0$)	0,377	0,480	0,295	0,215	0,224	0,147	0,283	0,231	0,171	0,164	0,158	0,170	0,187	0,240	0,240	0,201
estigmasterol ($29\Delta^{5,22E}$)	0,659	0,408	0,318	0,248	0,159	0,092	0,147	0,119	0,129	0,099	0,089	0,117	0,086	0,112	0,115	0,151
estigmastanol ($29\Delta^{22E}$)	0,437	0,309	0,162	0,094	0,049	0,024	0,031	0,026	0,027	0,021	0,017	0,022	0,018	0,036	0,022	0,038
sitosterol ($29\Delta^5$)	1,647	0,717	0,412	0,327	0,300	0,204	0,204	0,235	0,288	0,180	0,155	0,213	0,170	0,270	0,197	0,249
sitostanol ($29\Delta^0$)	0,503	0,362	0,261	0,228	0,173	0,155	0,109	0,152	0,122	0,105	0,088	0,122	0,085	0,183	0,102	0,119
dinosterol ($30\Delta^{22}$)	0,947	0,543	0,387	0,291	0,211	0,145	0,212	0,241	0,195	0,111	0,112	0,139	0,141	0,264	0,270	0,222
OLs Totais	9,049	6,316	5,224	4,421	4,189	3,452	4,163	4,278	3,633	2,077	2,096	2,938	2,646	4,703	3,237	3,562

< LD: abaixo do limite de detecção do método (< 0,010 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

* Cetonas

** Isômero 24 β pode estar coeluído com o isômero 24 α

*** Soma dos esteróis biogênicos (não inclui coprostanol, epicoprostanol, coprostanona e colestonona)

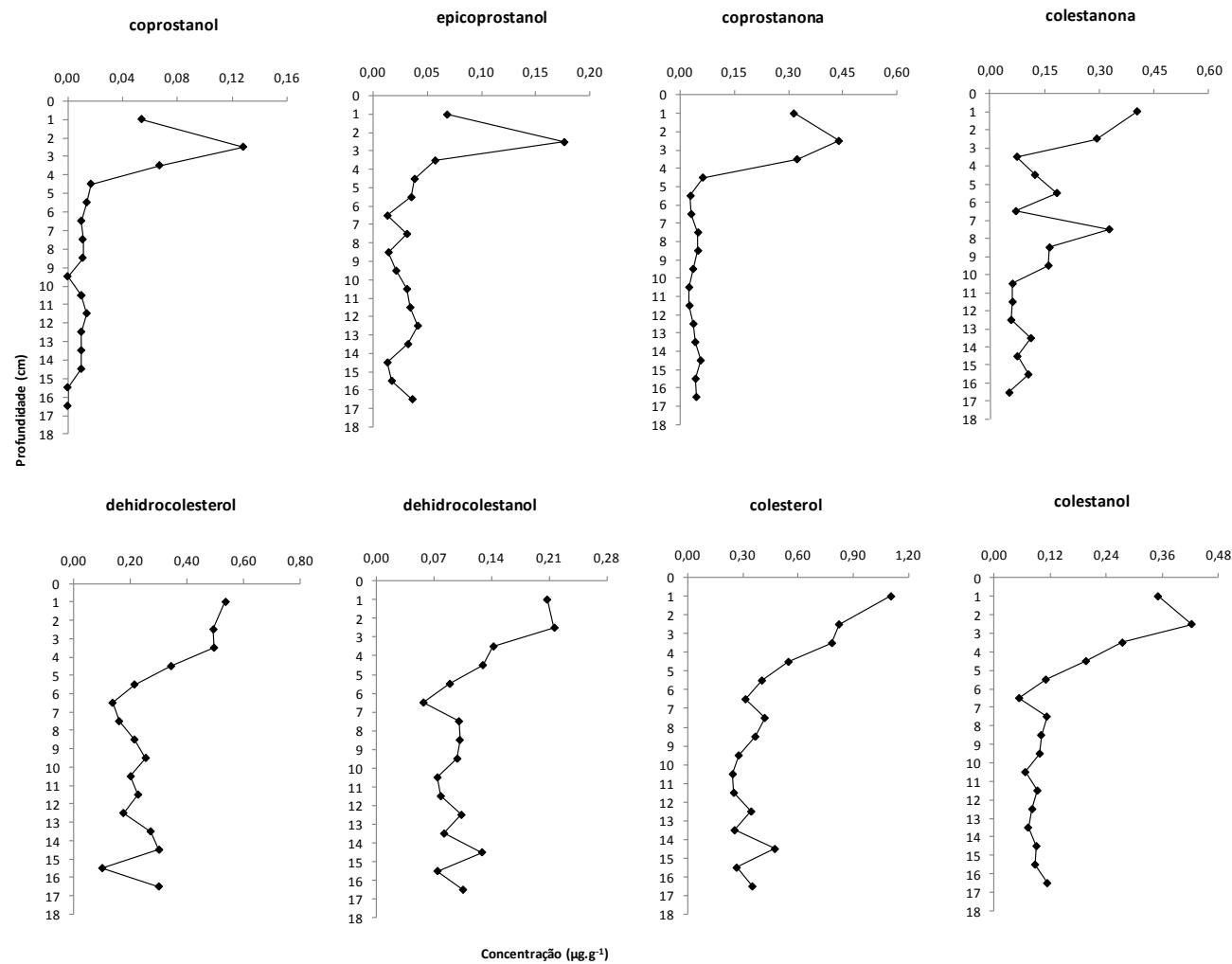


FIGURA 37 - (CONTINUA) PERFIS VERTICAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS 17 ESTERÓIDES DETERMINADOS E OS ESTERÓIS TOTAIS NO TESTEMUNHO PGI-1 (EM µg.g⁻¹).

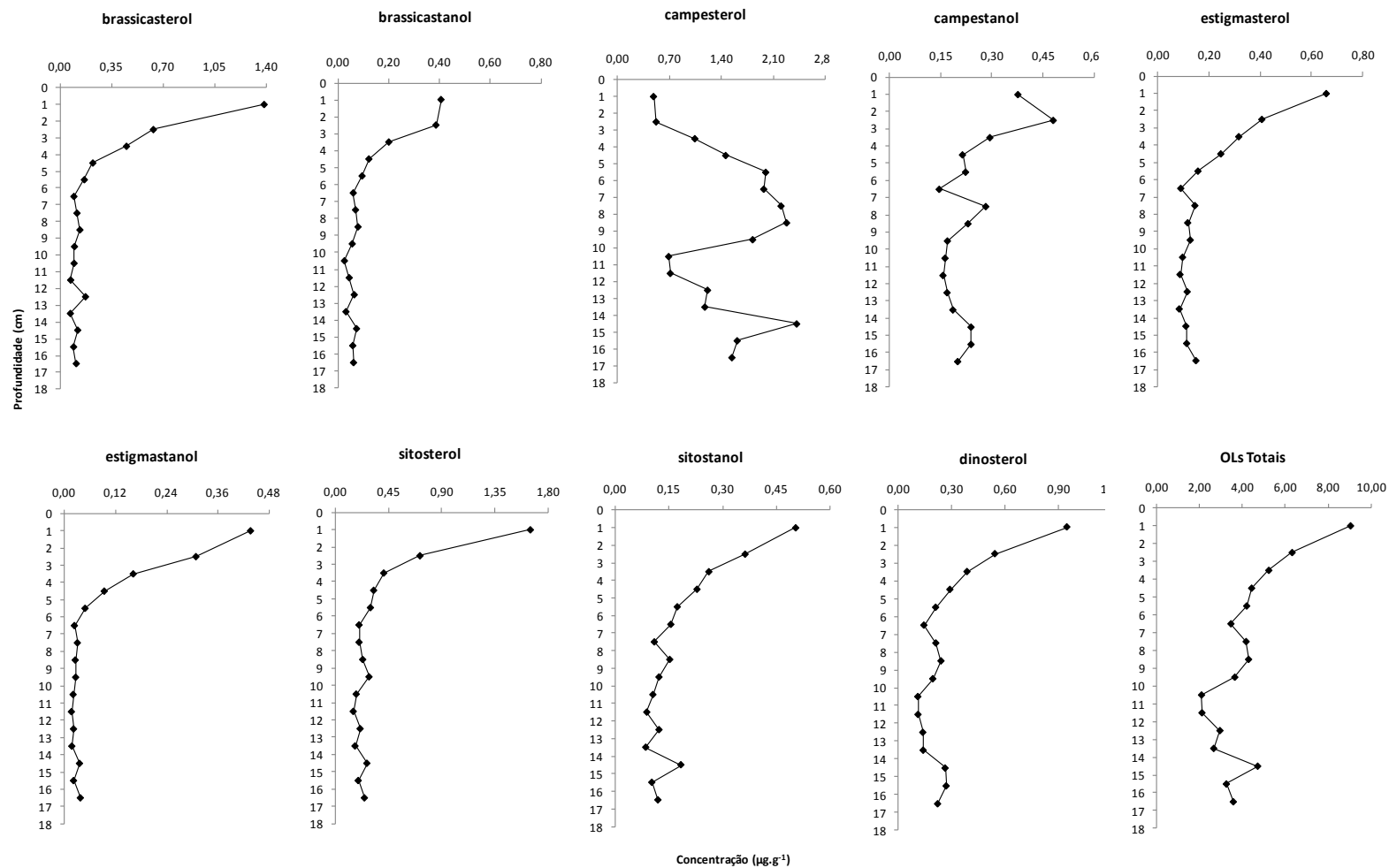


FIGURA 37 - (CONCLUSÃO) PERFIS VERTICAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS 17 ESTERÓIDES DETERMINADOS E OS ESTERÓIS TOTAIS NO TESTEMUNHO PGI-1 (EM µg.g⁻¹).

Em particular, o coprostanol apresenta menores concentrações próximas à base do testemunho, seguido de um leve aumento entre 15-10 cm e uma diminuição dos valores em 9-10 cm, embora estas variações sejam em uma escala muito reduzida. O epicoprostanol também apresenta menores concentrações próximas à base do testemunho, com um leve aumento entre as profundidades entre 12-13 cm e também em 7-8 cm, com posterior diminuição na camada acima (6-7 cm). Estas oscilações refletem a atuação dos processos de degradação da matéria orgânica sedimentar pós deposição, onde concentrações mais elevadas na parte inferior do testemunho podem refletir períodos com maior introdução destes compostos, que acabaram por não ser totalmente degradados.

Os compostos dehidrocolesterol, dehidrocolestanol, colesterol e colestanol apresentam uma tendência semelhante, com um perfil caracterizado por múltiplas oscilações desde a base do testemunho até 6-7 cm, onde a mesma explicação anterior se aplica.

Próximo ao topo, em 2-3 cm, os perfis apresentam um pico destacado para os esteróis saturados dehidrocolestanol e colestanol, enquanto que para os insaturados dehidrocolesterol e colesterol há uma diminuição na concentração nesta profundidade com relação às camadas superficiais. Este comportamento parece demonstrar que nestas referidas profundidades houve a conversão e conseqüente degradação dos insaturados através do processo de hidrogenação, que podem ter sido favorecidas por condições óxicas (JENG & HUH, 2001).

Os compostos estigmasterol, estigmastanol, sitosterol, sitostanol e dinosterol apresentaram concentrações menores na base do testemunho, com valores relativamente constantes, até 6-7 cm, onde um substancial aumento foi verificado nas camadas superiores, demonstrando a atuação dos processos de degradação durante a sobreposição das camadas sedimentares.

Um leve aumento nas concentrações pode ser verificado em 14-15 cm para todos os compostos citados anteriormente. Ainda, variações importantes foram notadas em 7-8 cm, especialmente para o estigmasterol, em 9-10 cm para o sitosterol e 8-9 cm para o sitostanol e dinosterol.

A cetona colestanona apresenta concentrações menores na base, com pequenas oscilações em direção às camadas superiores. A partir da profundidade entre 3-4 cm, as concentrações tornam a aumentar em direção à superfície. Uma vez que este composto é exclusivamente resultado da transformação diagenética (GRIMALTI *et al.*, 1990), é provável que este perfil reflita uma situação onde esta transformação foi favorecida pelas condições redox vigentes na porção recente do testemunho.

O campesterol apresentou um perfil com diversas variações, em particular, um pico importante em 14-15 cm e valores elevados entre 9 e 7 cm, com posterior diminuição em direção a superfície. Estas oscilações podem ser resultado de uma maior contribuição dos organismos marinhos, como cianobactérias, primnesiófitas, dinoflagelados, macroalgas e musgos (VOLKMAN, 1986; LAUREILLARD *et al.*, 1997) nos períodos correspondentes.

O isômero saturado campestanol segue uma tendência semelhante, apresentando concentrações constantes, próximo à base do testemunho. Um aumento é verificado na profundidade entre 7-8 cm, mas há uma posterior diminuição gradativa em direção as camadas superficiais.

Assim como nos testemunhos da Ilha Deception, todos os esteróis saturados analisados apresentaram valores de concentração menores que os esteróis *parentais*, refletindo elevada produtividade e enterramento ou, ainda, baixa taxa de hidrogenação bacteriana e velocidade dos processos diagenéticos pós deposicionais.

Analisando a ACP obtida para este testemunho (Figura 38), é possível inferir que o campesterol encontra-se isolado dos demais esteróis e está fortemente relacionado com todas as profundidades desde a base do testemunho até 4-5 cm e fracamente associado às camadas superficiais. Esta distribuição é resultado da alta concentração relativa deste composto ao longo do testemunho, exceto nas seções superficiais. Uma vez que este composto é proveniente de organismos do plâncton marinho justifica-se a correspondência da distribuição deste com o perfil verificado para a clorofila-a (Figura 17A).

Nota-se que os demais compostos apresentam uma distribuição semelhante ao longo do testemunho, onde a proximidade do agrupamento dificultou a correspondência de uma ou outra profundidade como responsável por tal separação.

Pode-se inferir que os compostos de origem estritamente fecal como coprostanol, epicoprostanol e coprostanona estão relacionados especialmente com a profundidade de 2-3 cm, e também com 3-4 cm, acompanhando o perfil encontrado para o fósforo total, um indicador indireto e menos robusto da contribuição de fezes de organismos. Estes resultados são confirmados pela análise individual dos perfis dos compostos ao longo do testemunho, à medida que um máximo de concentração é notado nestas profundidades.

Todos os demais compostos (com exceção dos esteróis fecais e do campesterol) parecem estar correlacionados com a profundidade entre 0-2 cm, o que também é confirmado pela análise dos perfis individuais dos compostos, uma vez que as maiores concentrações destes compostos são verificadas nesta referida profundidade.

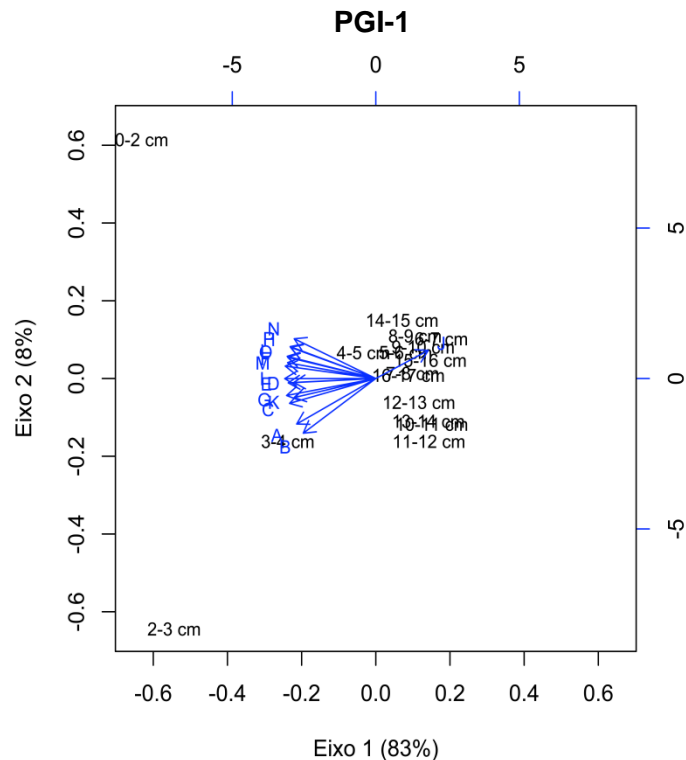


FIGURA 38 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) DO TESTEMUNHO PGI-1, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A- COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D- DEHIDROCOLESTEROL; E- DEHIDROCOLESTANOL; F- COLESTEROL; G- COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL; K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- SITOSTEROL; O- SITOSTANOL E; P- DINOSTEROL.

A ACP mostra que o eixo 1 detém praticamente toda a variação dos dados, uma vez que é responsável por 83% desta explicação, enquanto o eixo 2 explica apenas 8%, valor pouco significativo.

Como a ACP deste testemunho demonstrou que todos os compostos apresentam uma distribuição semelhante considerando o eixo 2, reflexo da baixa porcentagem de explicação, foram utilizados apenas os autovetores das variáveis (compostos) em relação ao eixo 1 na obtenção do gráfico com as tendências gerais de distribuição vertical dos esteróis (Figura 39). A única exceção é o composto campesterol, que se distanciou deste grande grupo formado e, assim, não pode ser caracterizado pela distribuição apresentada a seguir.

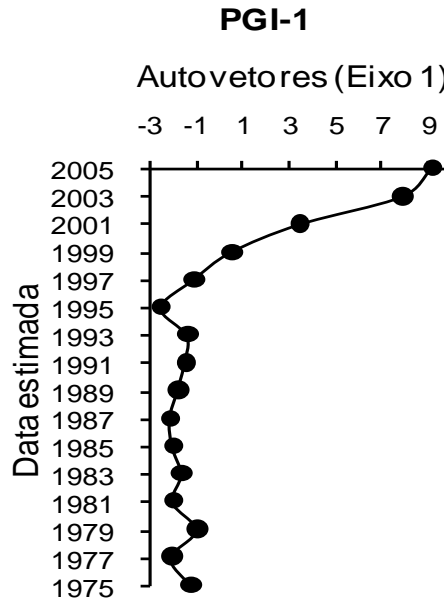


FIGURA 39 - PERFIL CONSTRUÍDO COM OS AUTOVETORES DO EIXO 1 FORNECIDOS PELA ACP PARA O TESTEMUNHO PGI-1.

De forma a complementar a interpretação do perfil geral dos compostos através dos autovetores do eixo 1 gerados na ACP, foram estimadas as datas correspondentes a cada seção desta coluna sedimentar, utilizando os dados dos pares reprodutivos de *Pygoscelis adeliae* durante os verões de 1979 a 2004 na Ilha Pingüim, publicados por SANDER *et al.*, (2007). Para tal, atribuiu-se aos picos dos esteróis as datas onde o autor verificou as maiores populações de pingüins e, a partir desta constatação, gerou-se um dado de taxa de sedimentação, que foi utilizado na estimativa das datas das demais seções, como demonstrou a figura acima.

De acordo com o perfil obtido (Figura 39), é possível notar o processo de degradação durante a sobreposição das camadas sedimentares, onde a preservação da matéria orgânica é limitada às camadas mais recentes dos sedimentos que, de acordo com a data estimada, refere-se ao período a partir de 1995. O mesmo comportamento verificado neste perfil foi coincidente com o do fósforo total e também para os pigmentos.

Devido a este processo de degradação, as concentrações diminuem em direção à base do testemunho, onde a partir de 6-7 cm (1995), as concentrações tornam-se relativamente constantes, constituindo a matéria orgânica imobilizada.

No entanto, alguns aumentos de concentração podem ser notados nesta porção imobilizada da matéria orgânica, especialmente na profundidade entre 14-15 cm (referente ao ano de 1979 e que é coincidente com o aumento nos pigmentos), mais levemente nas profundidades entre 12-13 cm (referente a 1983) e em 7-8 cm (referente a 1993).

Comparando com o trabalho de SANDER *et al.*, (2007), estes picos parecem apresentar correspondência com os períodos onde houve um gradual incremento nas populações de pingüins *Pygoscelis adeliae* que historicamente habitam o local. Isso por que este acréscimo nas populações é acompanhado por uma maior produção de guano, que resulta no incremento nas concentrações dos nutrientes e, conseqüentemente, da produção primária, refletindo nas maiores concentrações destes compostos.

Outra provável explicação para tal comportamento reside no aumento da taxa de sedimentação nestes períodos, levando a um rápido soterramento e imobilização desta matéria orgânica.

Diante do explicitado acima, pode-se dizer que a correspondência verificada entre os perfis das populações de pingüins e as concentrações dos esteróis pode ser uma alternativa rápida e eficiente para suprir a lacuna deixada pela ausência de dados geocronológicos, sendo, portanto, uma ferramenta útil para o desenvolvimento de trabalhos nesta região.

5.5.1.2. Razões envolvendo os esteróis determinados

Neste testemunho, as razões envolvendo os pares de moléculas (Tabela 14 e Figura 40) demonstram que existe predomínio da forma insaturada. Apesar disso, os baixos valores desta razão, quando comparados com valores que remetem a matéria orgânica *fresca* (JENG & HUN, 2004), demonstram que grande parte desta já foi convertida quando esta ainda encontrava-se na coluna d'água. Assim, os dados indicam que existe uma baixa tendência a conversão molecular nos sedimentos pós depositados em praticamente todas as profundidades do testemunho.

Os perfis das razões col-e/col-a, dehcol-e/dehcol-a, bras-e/bras-a e sito-e/sito-a indicam o predomínio da molécula insaturada, com valores mais ou menos constantes ao longo do testemunho, demonstrando a limitação do ambiente em relação à hidrogenação bacteriana das moléculas insaturadas e um incremento nos valores na porção mais recente, próxima ao topo do testemunho. Este aumento no topo indica que a matéria orgânica ainda não sofreu a atuação dos processos pós-assentamento nos sedimentos, tendo sofrido apenas os processos de degradação na coluna d'água.

TABELA 14 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS (C₂₇ A C₂₉) E ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO PGI-1.

NC: não calculado (um dos compostos apresentou concentração abaixo do LD)

Valores sublinhados foram considerados *outliers* e foram excluídos das representações gráficas

Profundidade (cm)	0-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	15-16	16-17
dehcol-e/dehcol-a																
(27 $\Delta^{5,22E}$ / 27 Δ^{22E})	2,58	2,28	3,48	2,66	2,40	2,40	1,60	2,12	2,59	2,72	2,91	<u>1,70</u>	3,30	2,35	<u>1,36</u>	2,86
col-e/col-a																
(27 Δ^5 / 27 Δ^0)	3,14	1,94	2,85	2,78	3,63	5,81	3,70	3,63	2,83	3,66	2,70	4,21	3,49	5,20	3,02	3,08
bras-e/bras-a																
(28 $\Delta^{5,22E}$ / 28 Δ^{22E})	3,41	1,64	2,25	1,83	1,73	1,56	1,66	1,71	1,75	<u>3,88</u>	1,63	2,71	2,27	1,64	1,58	1,80
camp-e/camp-a																
(28 Δ^5 / 28 Δ^0)	1,30	1,09	3,54	6,79	8,92	<u>13,4</u>	7,79	9,87	10,7	4,23	4,53	7,15	6,31	<u>10,1</u>	6,73	7,68
estig-e/estig-a																
(29 $\Delta^{5,22E}$ / 29 Δ^{22E})	1,51	1,32	1,96	2,64	3,24	3,83	4,74	4,58	4,78	4,71	5,24	5,32	4,78	<u>3,11</u>	5,23	3,97
sito-e/sito-a																
(29 Δ^5 / 29 Δ^0)	3,27	1,98	1,58	1,43	1,73	1,32	1,87	1,55	2,36	1,71	1,76	1,75	2,00	1,48	1,93	2,09
MÉDIA *	2,54	1,71	2,61	3,02	3,61	2,99	3,56	3,91	4,16	3,41	3,13	4,23	3,69	2,67	3,70	3,58
desvio padrão	0,84	0,41	0,74	1,76	2,48	1,67	2,22	2,88	3,05	1,08	1,34	1,91	1,48	1,50	1,98	1,96
cop/e-cop	0,79	0,73	1,18	0,45	0,40	0,77	0,35	0,79	NC	0,32	0,41	0,24	0,31	0,77	NC	NC

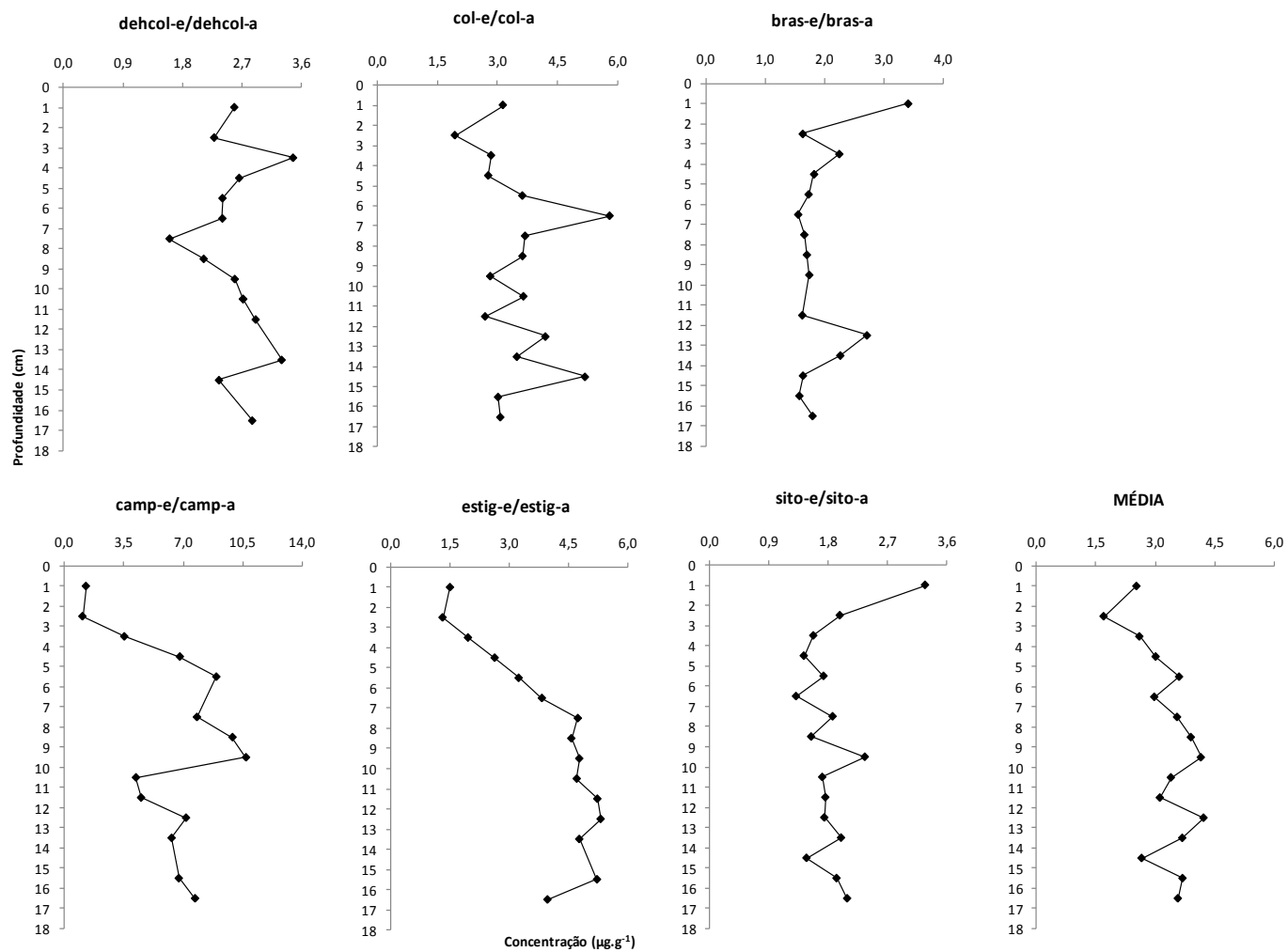


FIGURA 40 - PERFIS DAS RAZÕES ENVOLVENDO OS COMPOSTOS SATURADOS E INSATURADOS E A MÉDIA DESTAS AO LONGO DO TESTEMUNHO PGI-1.

Diferentemente, as razões camp-e/camp-a e estig-e/estig-a apresentaram um perfil com maiores valores próximo a base, com pequenas oscilações, demonstrando que nesta porção a matéria orgânica teve uma maior preservação. Nas seções do topo, os valores da razão são menores, indicando que os processos de degradação ocorreram tanto na coluna d'água como nos sedimentos.

Os valores da razão cop/e-cop, apresentou valores bem abaixo do limite estabelecido ($< 1,25$), o que indica uma maior contribuição dos mamíferos marinhos locais sobre a contribuição antrópica para este ambiente (MARTINS *et al.*, 2002)

O perfil da média de todas as razões (Figura 40) apresenta valores mais elevados na base e levemente inferiores no topo. O aumento das moléculas insaturadas e a diminuição das saturadas com a profundidade indicam que a matéria orgânica próximo à base não sofreu, na coluna d'água e nos sedimentos, tão intensamente os processos de degradação.

Especula-se que estas pequenas diminuições nos valores da razão próximo ao topo podem, ainda, indicar que condições óxicas passaram a atuar no período correspondente, devido à intrusão de uma água mais nova e mais oxigenada que acabou por disponibilizar mais oxigênio para o ambiente, ou mesmo devido a atividades dos organismos bênticos, promovendo a bioturbação (ROSENBERG, 2001). No entanto, não existem dados disponíveis para esta região sobre a circulação local e também sobre as condições redox vigentes, a fim de corroborar estas afirmações.

5.5.1.3. Integração dos resultados – Análise de Correlação

Para este testemunho (Tabela 15), verifica-se uma correlação positiva significativa entre o fósforo total e os esteróis biogênicos e fecais (aqui tratados em conjunto, pois não houve distinção na distribuição destes compostos na ACP) ($r= 0,70$; $p=0,003$). Este padrão ocorre por que grande parte da matéria orgânica produzida nos oceanos é originária da produção primária, fazendo com que as concentrações dos compostos orgânicos, como os esteróis, apresentem uma correlação direta com o fósforo total, que é um dos macronutrientes essenciais para a produtividade biológica e acaba por controlar toda uma complexa cadeia alimentar (BATURIN, 2003).

TABELA 15 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (R) ENTRE CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS E FECALIS, CLOROFILA-A E FEOFTINA, FÓSFORO TOTAL, PORCENTAGEM DE SILTES E ARGILAS, MÉDIA RAZÕES ESTENOL/ESTANOL E SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA (SM) PARA O TESTEMUNHO PGI-1.

Parâmetros Determinados	Esteróis Biogênicos e Fecais	Clorofila-a	Feoftina	Fósforo total	% silte + argila	Média razões	SM
<i>Esteróis Biogênicos e Fecais</i>		-0,52	0,49	0,70	-0,39	-0,64	-0,69
<i>Clorofila-a</i>			-0,26	-0,51	0,08	0,29	0,16
<i>Feoftina</i>				0,09	0,20	0,02	0,26
<i>Fósforo total</i>					-0,11	-0,54	-0,60
<i>% silte + argila</i>						0,31	0,36
<i>Média razões</i>							0,52
<i>SM</i>							

* os valores em negrito na tabela acima correspondem a um "r" significativo ao nível de 0,05

É importante salientar, que no caso específico da Ilha Pingüim, além das já citadas fontes marinhas do fito e zooplâncton, há a importante contribuição das fezes de aves antárticas, especialmente pingüins, que contribuem com uma importante parcela do fósforo total presente nas colunas sedimentares desta região. Além da própria Ilha, Lions Rump, uma área adjacente, apresenta doze espécies de aves nidificando, incluindo os pingüins Adélie (*Pygoscelis adeliae*), Papua (*Pygoscelis papua*) e Antártico (*Pygoscelis antarctica*), outras nove espécies de pássaros (como p.ex. Petrel gigante (*Macronectes giganteus*) e Skua Antártica (*Catharacta antarctica*), além de um grande número de animais como elefantes e lobos marinhos freqüentando-a (SCAR BULLETIN, 2002), motivo pela qual esta área é uma Área Antártica Especialmente Protegida (ASPA).

Diferentemente do verificado no testemunho da Ilha Deception (DCP-1), a clorofila-a apresentou-se inversamente correlacionada com os esteróis biogênicos e fecais ($r = -0,52$; $p = 0,037$). Este comportamento pode estar relacionado com a dinâmica deste ambiente, que provavelmente favorece a degradação da clorofila-a e conseqüente predomínio dos esteróis ou, ainda, que os esteróis fecais predominam no processo. Esta degradação também ocorre com os esteróides, uma vez que verificou-se uma correlação negativa significativa destes com a média das razões estenol/estanol ($r = -0,64$; $p = 0,008$), indicando presença de processos de conversão molecular.

Neste testemunho ainda, a média das razões estenol/estanol apresentou correlação negativa significativa com o fósforo total ($r = -0,54$; $p = 0,030$), indicando que a conversão molecular é favorecida quando existe maior produção de matéria orgânica, representadas pelas maiores concentrações de fósforo nos sedimentos. Já a correlação positiva significativa da média das razões estenol/estanol com a susceptibilidade magnética ($r = 0,52$; $p = 0,048$) indica que, quanto maior a

disponibilidade de metais magnéticos no ambiente, maior será a preservação dos compostos insaturados nos sedimentos, devido às menores taxas de transformação.

A suscetibilidade magnética, que tem sua intensidade controlada pela proporção de minerais magnéticos dentro dos sedimentos (como Fe, Al, Pb, Cr, entre outros), também apresentou correlação negativa com os esteróis ($r = -0,69$; $p = 0,004$). Este comportamento evidencia, assim como ocorre em Deception, que os minerais magnéticos disponibilizados pelo continente, através das erupções vulcânicas ou aportes continentais, não estão sendo utilizados pelos organismos marinhos para incrementar a produtividade primária local. Isso pode ser justificado, ainda, segundo DEHEYN *et al.*, (2005), pelo fato de muitas vezes estes elementos não estarem na forma disponível para que os organismos marinhos possam utilizá-los.

A correlação negativa entre suscetibilidade magnética e o fósforo total ($r = -0,60$; $p = 0,019$) sugere um padrão particular para a região. Sendo a produção primária limitada na região Antártica por elementos como o ferro, a disponibilidade deste, relacionada com a contribuição dos eventos de vulcanismo na entrada de material fino para o ambiente, através da lixiviação de partículas vulcanoclásticas de erupções passadas (DEHEYN *et al.*, 2005), representada pela suscetibilidade magnética, irá favorecer este processo. Assim, o fósforo, que é um elemento existente neste ambiente em grande quantidade, passará a ser utilizado em conjunto com o ferro.

A correlação negativa entre o fósforo total e a clorofila-a ($r = -0,51$; $p = 0,044$) sugere uma situação onde para que fosse possível um *bloom* algal, o fósforo total precisou ser utilizado, fazendo com que suas concentrações fossem diminuídas; enquanto que a medida que a produção primária diminuiu, as concentrações de fósforo voltam a ter um incremento. Outra hipótese para tal padrão é que o fósforo total presente esteja preferencialmente na forma orgânica, como resultado das fezes dos organismos marinhos e, portanto, não apresentado relação com a clorofila-a.

5.5.2. Testemunho PGI-2

5.5.2.1. Perfil geral dos esteróis determinados

Neste testemunho os compostos analisados apresentaram concentrações variando de $< LD$ a $6,150 \mu\text{g.g}^{-1}$. A Tabela 16 mostra os valores absolutos dos

compostos analisados, enquanto os perfis verticais de distribuição destes e dos esteróis totais podem ser visualizados na Figura 41.

O perfil dos esteróis totais apresentou concentração variando de 0,904 a 14,855 $\mu\text{g.g}^{-1}$, sendo as maiores concentrações verificadas na porção intermediária do testemunho (entre 1-6 cm). Assim como no testemunho PGI-1, este perfil mostrou-se semelhante ao construído com os autovetores fornecidos pela Análise dos Componentes Principais (ACP), de forma que uma discussão mais detalhada sobre estas variações será vista adiante.

O esterol predominante foi o colesterol, com concentrações variando de 0,197 a 6,150 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (na profundidade entre 3-4 cm), demonstrando que há uma importante contribuição de fito e zooplâncton para este ambiente (GREEN & NICHOLS, 1995; VILLINSKI *et al.*, 2008), resultando em uma elevada produtividade algal.

Concentrações elevadas de sitosterol também foram verificadas neste testemunho (concentração de 0,118 a 3,261 $\mu\text{g.g}^{-1}$), o que pode ser resultado de uma importante contribuição de primnesiófitas e cianobactérias para este local (VOLKMAN, 1986). Concentrações relativamente altas de outros esteróis como brassicasterol, campesterol e deidrocolesterol também foram verificadas (variando de 0,078 a 1,732 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 0,034 a 1,430 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 0,063 a 1,016 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente) demonstrando a existência de diferentes fontes, como fito e zooplâncton, além de diatomáceas e primnesiófitas, na composição da matéria orgânica sedimentar desta região (VOLKMAN, 1986).

No entanto, a concentração de todos os compostos foi baixa, sendo abaixo do limite de detecção (inferior a 0,01 $\mu\text{g.g}^{-1}$) para alguns deles, na superfície, o que pode ser justificado por um mínimo aporte de matéria orgânica para a região no período recente.

TABELA 16 – CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS ESTERÓIS PARA O TESTEMUNHO PGI-2, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ DE SEDIMENTO SECO.

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	15-16	16-18
coprostanol ($27\Delta^0$)	<LD	0,020	0,025	0,044	0,052	0,037	0,035	0,029	0,011	<LD	<LD	0,010	0,019	0,010	0,012	0,010	<LD
epicoprostanol ($27\Delta^0$)	<LD	0,057	0,042	0,046	0,061	0,038	0,049	0,049	0,032	0,012	0,015	0,031	0,064	0,014	0,014	0,012	<LD
coprostanona *	0,047	0,460	0,993	0,688	0,566	0,382	0,389	0,459	0,025	0,021	0,019	0,200	0,123	0,107	0,080	0,053	0,093
dehidrocolesterol ($27\Delta^{5,22E}$)	0,063	0,755	1,016	0,909	0,812	0,454	0,626	0,783	0,498	0,464	0,521	0,362	0,417	0,198	0,507	0,544	0,306
dehidrocolestanol ($27\Delta^{22E}$)	0,012	0,085	0,204	0,193	0,168	0,147	0,118	0,130	0,093	0,060	0,073	0,061	0,086	0,040	0,048	0,040	0,042
colestonona *	0,013	0,082	0,176	0,396	0,144	0,199	0,183	0,139	0,150	0,142	0,095	0,100	0,153	0,086	0,056	0,055	0,013
colesterol ($27\Delta^5$)	0,279	4,689	4,036	6,150	2,761	3,235	3,021	1,131	0,268	0,265	0,263	1,960	0,591	0,295	0,197	0,237	0,329
colestanol ($27\Delta^0$)	0,030	0,251	0,646	0,510	0,521	0,488	0,294	0,283	0,077	0,071	0,077	0,105	0,171	0,098	0,120	0,099	0,099
brassicasterol ($28\Delta^{5,22E}$)**	0,113	1,158	1,732	1,445	0,981	0,791	0,539	0,586	0,078	0,105	0,105	0,286	0,288	0,237	0,144	0,146	0,154
brassicastanol ($28\Delta^{22E}$)**	0,025	0,150	0,281	0,342	0,302	0,294	0,237	0,290	0,048	0,049	0,052	0,117	0,173	0,091	0,079	0,089	0,071
campesterol ($28\Delta^5$)	0,034	0,272	0,322	0,488	0,735	0,448	0,345	0,409	1,174	1,430	0,997	0,214	0,211	0,207	0,228	0,266	0,225
campestanol ($28\Delta^0$)	0,050	0,287	0,121	0,257	0,280	0,128	0,270	0,240	0,168	0,164	0,136	0,141	0,148	0,123	0,138	0,089	0,089
estigmasterol ($29\Delta^{5,22E}$)	0,054	0,340	0,561	0,676	0,608	0,471	0,431	0,437	0,142	0,134	0,110	0,213	0,243	0,157	0,131	0,155	0,111
estigmastanol ($29\Delta^{22E}$)	0,042	0,193	0,239	0,382	0,479	0,313	0,369	0,321	0,021	0,037	0,033	0,081	0,113	0,075	0,064	0,071	0,060
sitosterol ($29\Delta^5$)	0,118	1,059	1,612	2,207	3,261	1,310	1,232	1,212	0,172	0,191	0,178	0,377	0,366	0,277	0,190	0,200	0,205
sitostanol ($29\Delta^0$)	0,025	0,158	0,320	0,445	0,473	0,363	0,210	0,313	0,123	0,101	0,083	0,165	0,206	0,124	0,111	0,137	0,096
dinosterol ($30\Delta^{22}$)	0,059	0,508	0,387	0,851	0,510	0,518	0,425	0,519	0,166	0,165	0,168	0,427	0,277	0,184	0,182	0,178	0,161
OLs Totais	0,904	9,905	11,477	14,855	11,891	8,960	8,117	6,654	3,028	3,236	2,796	4,509	3,290	2,106	2,139	2,251	1,948

< LD: abaixo do limite de detecção do método ($< 0,010 \mu\text{g.g}^{-1}$).

* Cetonas

** Isômero 24β pode estar coeluído com o isômero 24α

*** Soma dos esteróis biogênicos (não inclui coprostanol, epicoprostanol, coprostanona e colestonona)

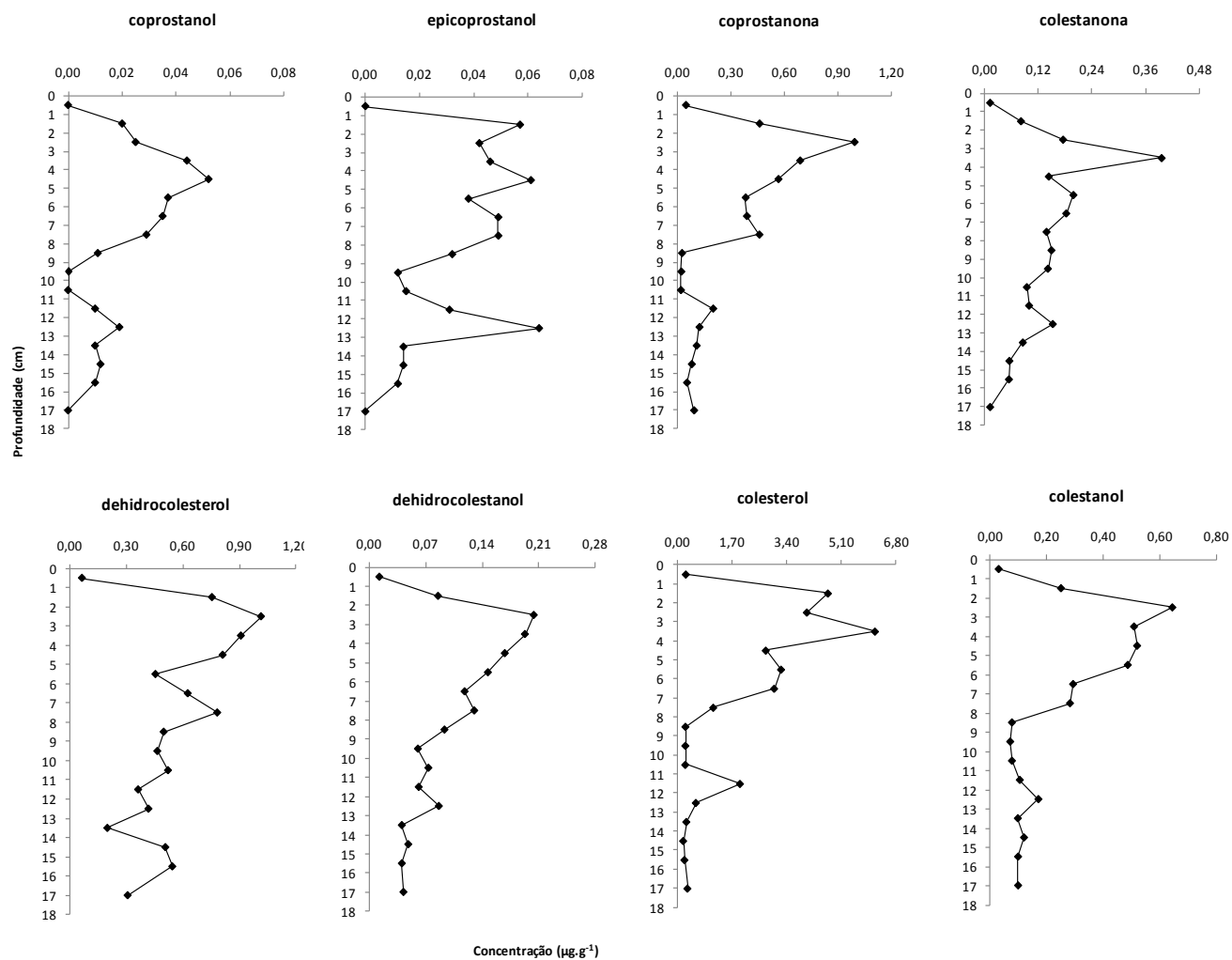


FIGURA 41 - (CONTINUA) PERFIS VERTICAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS 17 ESTERÓIDES DETERMINADOS E OS ESTERÓIS TOTAIS NO TESTEMUNHO PGI-2 (EM µg.g⁻¹).

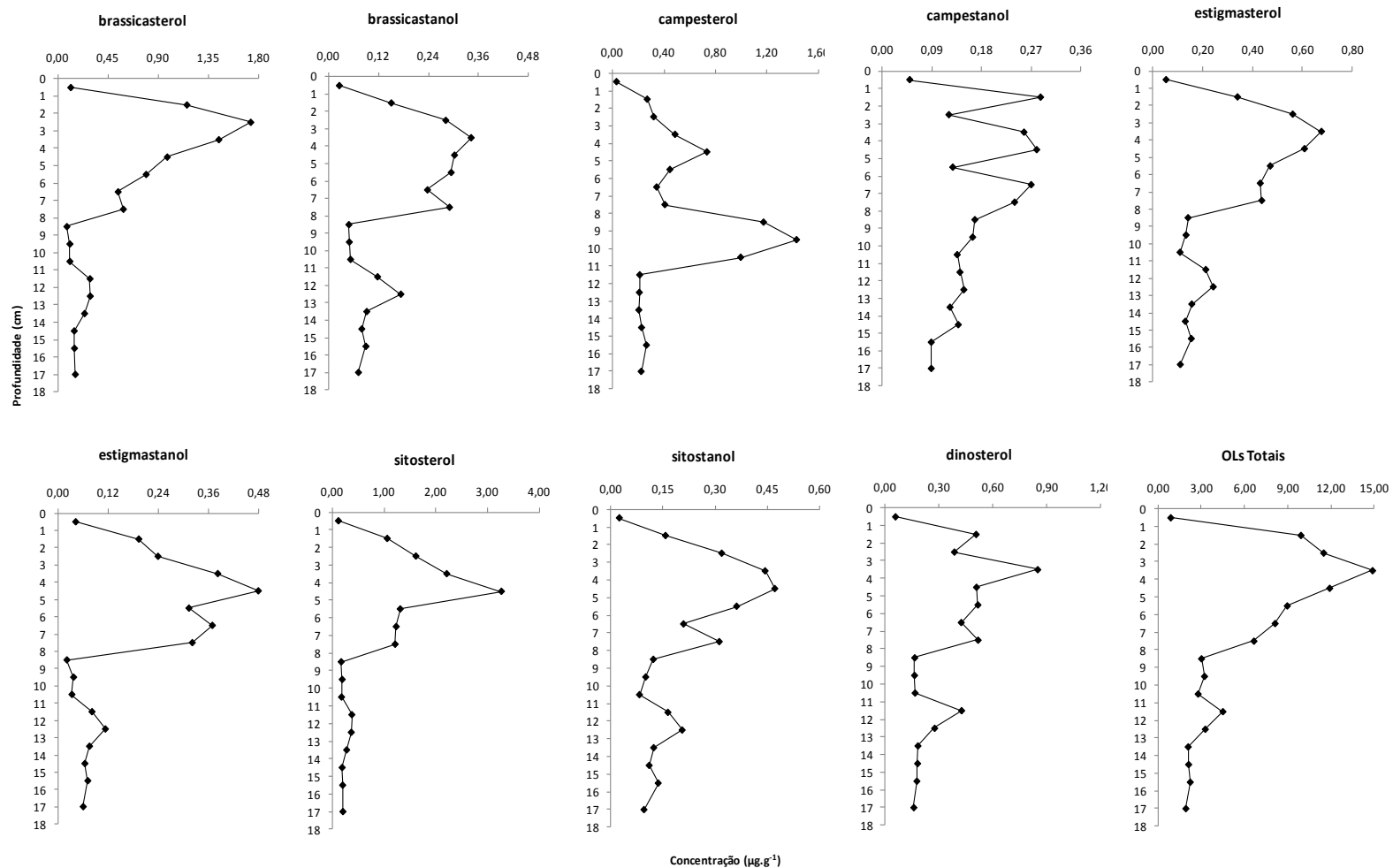


FIGURA 41 - (CONCLUSÃO) PERFIS VERTICAIS DE DISTRIBUIÇÃO DOS 17 ESTERÓIDES DETERMINADOS E OS ESTERÓIS TOTAIS NO TESTEMUNHO PGI-2 (EM µg.g⁻¹).

Para os compostos C₂₇, como o dehidrocolesterol, dehidrocolestanol, colesterol e colestanol, além do C₂₈ brassicasterol, nota-se um pico entre as profundidades entre 4 e 2 cm (Figura 41). Este mesmo pico parece ocorrer entre 4-5 cm nos compostos C₂₈ e C₂₉, tais como campesterol, campestanol, estigmasterol, estigmastanol, sitosterol e sitostanol.

Assim como no testemunho da PGI-1, os esteróis campesterol e campestanol apresentam um perfil diferenciado dos demais, com oscilações. O campesterol, especificamente, apresenta concentrações mais baixas na base do testemunho, apresentando um pico pronunciado entre as profundidades de 9-10 cm, sofrendo rapidamente uma diminuição de concentração nas seções seguintes, em direção ao topo. Entre estas seções, apenas em 4-5 cm, nota-se uma variação, seguido por uma diminuição e baixas concentrações na superfície. Esta distribuição parece refletir as variações temporais existentes no aporte destes compostos para a região amostrada.

Todos os esteróis naturais mostram um aumento de concentração em 7-8 cm, o que pode ser explicado por algum evento pontual, que levou a uma maior produção de matéria orgânica de diferentes fontes distintas marinhas, ficando esta registrada nesta camada dos sedimentos ou condições favoráveis para preservação.

O coprostanol e o epicoprostanol apresentaram um perfil diferenciado dos demais compostos, porém semelhantes entre si. Ambos apresentam baixas concentrações na base do testemunho, com uma elevação de concentração em 12-13 cm, especialmente no epicoprostanol. Uma redução nas concentrações pode ser percebida entre 11 e 9 cm, com posterior aumento em direção ao topo do testemunho. A seguir, uma diminuição das concentrações ocorre e se prolonga até a camada superficial dos sedimentos, demonstrando tanto os diferentes aportes destes compostos para a região como a atuação dos processos de degradação e preservação nos sedimentos.

As cetonas coprostanona e colestanona também apresentam tendências semelhantes de distribuição ao longo do testemunho, embora estejam associadas com fontes distintas. Um máximo de concentração para coprostanona ocorre em 11-12 cm, e em 12-13 cm para a colestanona, assim como outro pico, na profundidade entre 2-3 cm para a coprostanona é verificado em 3-4 cm para a colestanona.

Os esteróis naturais insaturados, como o colesterol, dinosterol, brassicasterol, estigmasterol e sitosterol apresentam as maiores concentrações na profundidade entre 11-12 cm, enquanto que os saturados (colestanol, sitostanol e brassicastanol) apresentam o pico em 12-13 cm. A mesma situação pode ser verificada em 6-7 cm e 7-8 cm. Este aumento na concentração dos saturados cerca de 1 cm após a seção de

maior deposição dos esteróis insaturados, pode ser resultado do processo de transformação diagenética sobre a matéria orgânica depositada no período anterior.

Como uma avaliação geral de distribuição, pode-se dizer que todos os esteróis saturados apresentaram valores de concentração menores que os esteróis parentais, demonstrando a baixa taxa de hidrogenação bacteriana e velocidade dos processos diagenéticos neste local.

Analisando a ACP obtida com os dados deste testemunho (Figura 42), é possível notar que, assim com no testemunho PGI-1, o campesterol encontra-se isolado dos demais compostos e fortemente relacionado com as profundidades de 8-9 cm, 9-10 cm e 10-11 cm, devido ao pico de concentração deste composto verificado nestas profundidades. Já o isômero saturado campestanol está diretamente relacionado com as profundidades de 4-5 cm, 6-7 cm e 7-8 cm.

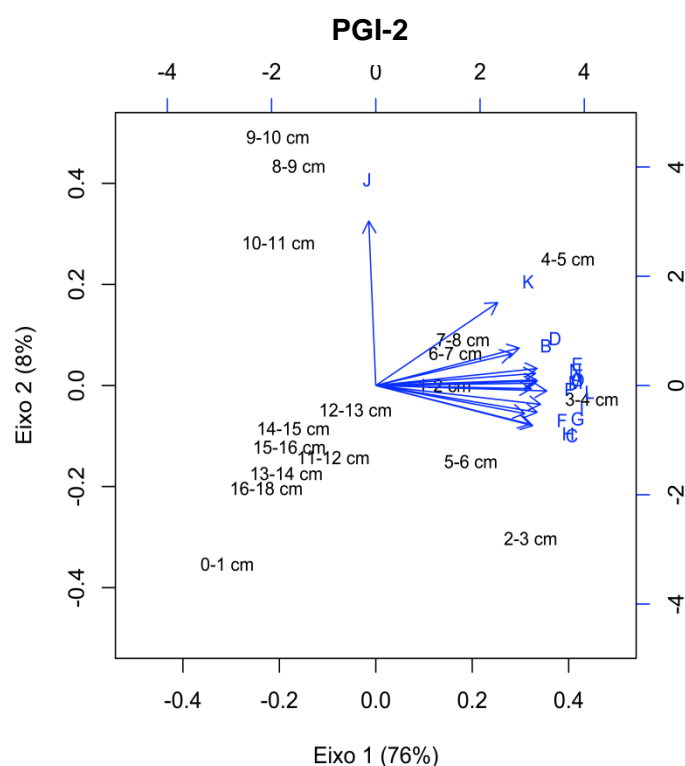


FIGURA 42 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) DO TESTEMUNHO PGI-2, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A- COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D- DEHIDROCOLESTEROL; E- DEHIDROCOLESTANOL; F- COLESTEROL; G- COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL; K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- SITOSTEROL; O- SITOSTANOL E; P- DINOSTEROL.

Diferentemente dos demais testemunhos, os esteróis naturais e fecais não apresentaram uma separação de acordo com a profundidade. O motivo para tal comportamento talvez possa ser a semelhança no perfil de distribuição ao longo do

testemunho, que não pareceu variar entre estes diferentes esteróis, sendo este provavelmente reflexo da multiplicidade de fontes existente neste ambiente, que é característica dos ambientes marinhos (VOLKMAN, 1986).

Em face disso, é possível dizer que os compostos coprostanol, coprostanona, dehidrocolestanol, colesterol, colestanol, brassicasterol, brassicastanol, estigmasterol, estigmastanol, sitosterol, sitostanol e dinosterol estão diretamente relacionados com as seções 1-2 cm e 3-4 cm, enquanto o epicoprostanol e dehidrocolesterol parecem estar relacionados com as profundidades entre 6-7 cm e 7-8 cm, apesar desta distinção ser bastante sutil em função da correlação positiva com o eixo 1.

Todos os compostos encontram-se agrupados em posição inversa às camadas mais próximas à base do testemunho, sugerindo um gradiente de concentração entre as camadas relacionadas aos 10 primeiros centímetros e as demais.

Com relação a explicação dos eixos, o eixo 1 explica 76% dos dados, enquanto que o eixo 2 explica apenas 8%, totalizando 84 %. A alta explicação do eixo 1 sugere que este eixo seja mais adequado para descrever a variabilidade dos diferentes esteróis em função das profundidades.

Assim como ocorreu na ACP do testemunho PGI-1, os compostos também apresentaram um padrão de distribuição semelhante, sendo então relacionados apenas com o eixo 1, uma vez que os compostos formaram um único grupo (Figura 43).

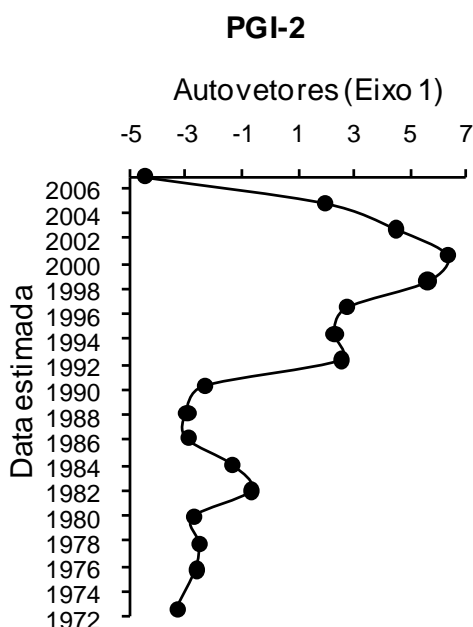


FIGURA 43 - PERFIL CONSTRUÍDO COM OS AUTOVETORES DO EIXO 1 FORNECIDOS PELA ACP PARA O TESTEMUNHO PGI-2.

O perfil obtido (Figura 43) indica que a camada de matéria orgânica imobilizada se estende desde a base do testemunho até 8-9 cm, assim como foi verificado no

perfil do fósforo total, compreendendo os períodos entre 1973-1991. A partir desta profundidade, embora sejam notadas pequenas variações, as concentrações tendem a aumentar em direção ao topo do testemunho, refletindo a matéria orgânica que ainda não sofreu degradação. Um incremento na concentração dos esteróis é acompanhado por uma maior contribuição de finos nesta coluna sedimentar, o que também pode justificar tal padrão.

De acordo com o trabalho de SANDER *et al.*, (2007), pode-se inferir que a brusca diminuição verificada nas camadas superficiais é coincidente com o declínio observado na população destes pingüins a partir de 1997/1998, como decorrência do aquecimento global, que acaba por derreter o gelo marinho, potencialmente causando um declínio na disponibilidade de *krill* e, assim, comprometendo as condições favoráveis à reprodução destas aves; no entanto esta não foi acompanhada por uma redução nas concentrações de fósforo total, como seria esperado. Complementarmente, especula-se que este também possa ser resultado da mistura durante o procedimento de amostragem ou ainda reflexo da bioturbação promovida por organismos logo nas primeiras camadas do sedimento (ROSENBERG, 2001).

Assim como no testemunho PGI-1, é possível notar aumentos na concentração em seções da porção imobilizada da matéria orgânica, entre 7-8 cm (referente ao ano de 1992) e em 12-13 cm (referente a 1982). Estes picos, de acordo com o trabalho de SANDER *et al.*, (2007), parecem representar os períodos de aumento na população de pingüins que habitavam o local entre 1980/1997, que acabam por ocasionar um incremento nas concentrações dos nutrientes e, conseqüentemente, da produção primária, refletindo nas maiores concentrações destes compostos.

5.5.2.2. Razões envolvendo os esteróis determinados

Neste testemunho, as razões envolvendo moléculas *parentais* e saturadas (Tabela 17 e Figura 44) evidenciam que há uma tendência a baixa conversão molecular, com apenas algumas exceções, devido à existência de valores menores no topo do testemunho (0-2 cm) para a razão *camp-e/camp-a*, indicando uma maior atuação de processos diagenéticos, que são responsáveis pela transformação desta matéria orgânica.

Os perfis das razões entre os compostos *col-e/col-a*, *dehcol-e/dehcol-a*, *bras-e/bras-a* e *sito-e/sito-a* demonstram que, para todos estes compostos, e em todas as profundidades, existe um predomínio marcado de moléculas insaturadas, devido aos

elevados valores encontrados para estas razões. Isto indica que os processos diagenéticos não estão atuando ou não foram ainda suficientes para converter os compostos presentes, culminando em uma maior concentração dos *parentais* em relação aos saturados. Também pode-se dizer que os processos de degradação vigentes na coluna d'água não foram suficientemente intensos para promover uma completa degradação destes compostos e sua conseqüente conversão.

Os perfis das razões camp-e/camp-a e estig-e/estig-a mostram que próximo a base do testemunho há o predomínio de moléculas insaturadas, onde se destaca um pronunciado aumento no valor da razão entre as profundidades de 9-10 cm, refletindo uma menor tendência aos processos de hidrogenação bacteriana. Valores levemente inferiores são verificados próximo ao topo, que também podem estar relacionados, segundo TERNOIS *et al.*, (1998) com as potenciais novas fontes de moléculas saturadas que estão sendo identificadas por diferentes estudos, como dinoflagelados, algumas diatomáceas e espécies de invertebrados.

TABELA 17 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS (C₂₇ A C₂₉) E ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO PGI-2.

NC: não calculado (um dos compostos apresentou concentração abaixo do LD)

Valores sublinhados foram considerados *outliers* e foram excluídos das representações gráficas

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	15-16	16-18
dehcol-e/dehcol-a																	
(27Δ^{5,22E} / 27Δ^{22E})	5,25	8,88	4,98	4,71	4,83	3,09	5,31	6,02	5,35	7,73	7,14	5,93	4,85	4,95	10,6	13,6	7,29
col-e/col-a																	
(27Δ⁵ / 27Δ⁰)	9,30	18,7	6,25	12,1	5,30	6,63	10,3	4,00	3,48	3,73	3,42	18,7	3,46	3,01	1,64	2,39	3,32
bras-e/bras-a																	
(28Δ^{5,22E} / 28Δ^{22E})	4,52	7,72	6,16	4,23	3,25	2,69	2,27	2,02	1,63	2,14	2,02	2,44	1,66	2,60	1,82	1,64	2,17
camp-e/camp-a																	
(28Δ⁵ / 28Δ⁰)	0,68	0,95	2,66	1,90	2,63	3,50	1,28	1,70	6,99	8,72	7,33	1,52	1,43	1,68	1,65	2,99	2,53
estig-e/estig-a																	
(29Δ^{5,22E} / 29Δ^{22E})	1,29	1,76	2,35	1,77	1,27	1,50	1,17	1,36	6,76	3,62	3,33	2,63	2,15	2,09	2,05	2,18	1,85
sito-e /sito-a																	
(29Δ⁵ / 29Δ⁰)	4,72	6,70	5,04	4,96	6,89	3,61	5,87	3,87	1,40	1,89	2,14	2,28	1,78	2,23	1,71	1,46	2,14
MÉDIA *	4,29	7,45	4,24	4,94	4,03	3,48	3,18	3,16	3,77	4,64	4,23	2,96	2,55	2,76	1,78	2,13	3,22
desvio padrão	2,84	5,82	1,48	3,43	1,86	1,71	2,01	1,64	2,15	2,64	2,19	1,53	1,22	1,06	0,15	0,55	1,88
cop/e-cop	NC	0,35	0,60	0,96	0,85	0,97	0,71	0,59	0,34	NC	NC	0,32	0,30	0,71	0,86	0,83	NC

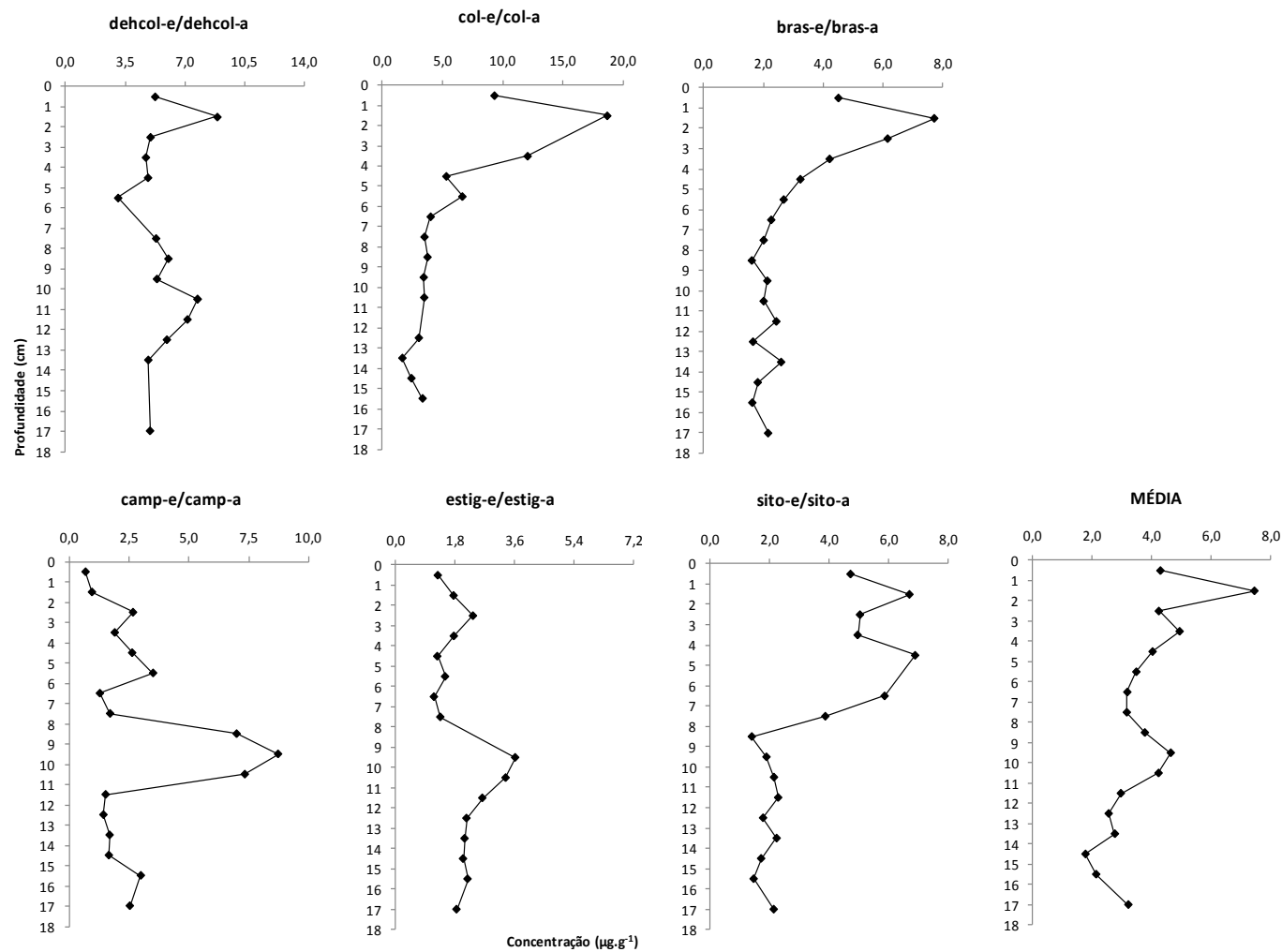


FIGURA 44 - PERFIS DAS RAZÕES ENVOLVENDO OS COMPOSTOS SATURADOS E INSATURADOS E A MÉDIA DESTAS AO LONGO DO TESTEMUNHO PGI-2.

Os valores da razão cop/e-cop encontram-se abaixo do valor limite estabelecido ($< 0,97$). Estes estão abaixo dos encontrados por outros autores na região Antártica, como explicitado anteriormente, e indicam que houve ao longo desta coluna sedimentar uma maior contribuição das fezes dos animais Antárticos, confirmando assim a origem natural destes compostos.

O perfil com a média de todas as razões em cada profundidade (Figura 44) demonstra que, próximo à base do testemunho, a matéria orgânica sofreu transformação durante sua permanência na coluna d'água e também no período pós-assentamento (através dos processos mediados por microorganismos). A partir da profundidade entre 9-10 cm os valores da razão aumentam (especialmente entre 1-2 cm), o que pode ser reflexo do aporte recente de moléculas na forma insaturada, indicando a existência de condições favoráveis à preservação do esterol não reduzido, ou seja, a uma baixa taxa de conversão diagenética destas, que pode ter sido favorecida por condições anóxicas.

5.5.2.3. Integração dos resultados – Análise de Correlação

Para esta coluna sedimentar, verifica-se uma correlação positiva significativa entre a feoftina e os esteróis biogênicos e fecais ($r= 0,71$; $p=0,002$) (Tabela 18). Este padrão encontra-se dentro do esperado, uma vez que a feoftina é um produto de degradação da clorofila-a (STRIKLAND & PARSONS, 1972) e pode ser, portanto, relacionada com a decomposição da biomassa algal formada durante a primavera. A correlação deste parâmetro com os esteróis confirma a origem do fitoplâncton como principal componente dos esteróis encontrados, especialmente por que o esterol predominante neste testemunho foi o colesterol, que é relatado como sendo proveniente do fito e zooplâncton (VILLINSKI *et al.*, 2008).

TABELA 18 - COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON (R) ENTRE CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS E ESTERÓIDES FECALIS, CLOROFILA-A E FEFTINA, FÓSFORO TOTAL, PORCENTAGEM DE SILTES E ARGILAS, MÉDIA RAZÕES ESTENOL/ESTANOL E SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA (SM) PARA O TESTEMUNHO PGI-2.

<i>Parâmetros Determinados (PGI-2)</i>	<i>Esteróis Biogênicos e Fecais</i>	<i>Clorofila-a</i>	<i>Feoftina</i>	<i>Fósforo total</i>	<i>% silte + argila</i>	<i>Média razões</i>	<i>SM</i>
<i>Esteróis Biogênicos e Fecais</i>		-0,26	0,71	0,50	0,69	0,28	-0,57
<i>Clorofila-a</i>			-0,61	-0,18	-0,34	-0,37	0,19
<i>Feoftina</i>				0,71	0,81	0,74	-0,44
<i>Fósforo total</i>					0,57	0,59	-0,54
<i>% silte + argila</i>						0,60	-0,40
<i>Média razões</i>							-0,11
<i>SM</i>							

* os valores em negrito na tabela acima correspondem a um "r" significativo ao nível de 0,05

A correlação positiva significativa entre os esteróis e a porcentagem de finos ($r = 0,69$; $p=0,002$) também é esperada, visto que os compostos orgânicos têm maior capacidade de ligar-se a sedimentos finos (siltes e argilas) que a grãos grossos (KOWALSKA *et al.*, 1994; KUBICKI & APITZ, 1999). Este resultado também pode sugerir que exista nesta área uma maior deposição de materiais, revelando uma importante característica deposicional deste ambiente.

Devido a este mesmo processo de adsorção relatado anteriormente é que a porcentagem de finos apresentou correlação positiva significativa também com a feoftina ($r = 0,81$; $p=0,0001$) e com o fósforo total ($r = 0,57$; $p=0,016$). Esta correlação do fósforo total com os sedimentos finos já foi relatada por BERBEL (2008), estudando sedimentos da região antártica, onde sob condições óxicas, as argilas apresentam uma capacidade de adsorção do fósforo na ordem de 250 vezes.

A feoftina apresentou correlação negativa significativa com a clorofila-a ($r = -0,61$; $p=0,010$). Este padrão é esperado, uma vez que, sendo a feoftina um produto da degradação da clorofila-a (STRIKLAND & PARSONS, 1972), a degradação desta última irá promover um aumento na concentração da feoftina nos sedimentos.

A correlação positiva significativa entre a média das razões estenol/estanol com a feoftina ($r = 0,55$; $p=0,023$) parece indicar que os processos pós deposicionais estão atuando sobre estes sedimentos. Isso por que elevadas concentrações de feoftina remetem a degradação da clorofila-a e elevados valores da razão remetem a elevadas taxas de conversão de moléculas (de insaturadas para saturadas), indicando, portanto, que as condições vigentes neste ambiente favorecem os processos de degradação.

Complementarmente, a correlação negativa significativa verificada entre a média das razões estenol/estanol com o fósforo total ($r = 0,59$; $p=0,012$) e com a porcentagem de finos ($r = 0,60$; $p=0,012$) indica que estes processos de transformação

das moléculas são mais favorecidos quando existe uma menor quantidade de fósforo disponível e menor porcentagem relativa de sedimentos finos neste ambiente.

Da mesma forma que no testemunho PGI-1, a suscetibilidade magnética mostrou-se com correlação negativa com os esteróis ($r = -0,57$; $p = 0,041$), demonstrando ser este um padrão recorrente para a região.

Uma vez que a matéria orgânica nos oceanos tem sua principal fonte na produção primária de plantas marinhas, é factível que as concentrações dos compostos orgânicos desta matéria orgânica, como os esteróis, apresentem uma correlação significativa com o fósforo total ($r = 0,50$; $p = 0,039$). O fósforo total é um elemento que pode limitar a produção desta matéria orgânica no ambiente marinho; assim, quando este encontra-se em uma quantidade razoável, há produção e isso se reflete na concentração dos esteróis.

Da mesma forma, sendo a feoftina um produto da clorofila-a, estes representam uma estimativa embora indireta, dos níveis de produção nos ecossistemas aquáticos, que são muitas vezes limitados pela falta de nutrientes essenciais, como o nitrogênio (N) e o fósforo (P) (BALDWIN & SMITH JR, 2003). Diante disso, justifica-se que neste trabalho encontrou-se uma correlação significativa do fósforo total com a feoftina ($r = 0,71$; $p = 0,002$), demonstrando que a produção primária não foi limitada pela disponibilidade de nutrientes.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados apresentados e discutidos ao longo deste trabalho, acredita-se que o objetivo maior de caracterizar a área quanto à composição da matéria orgânica sedimentar e os processos que atuaram sobre estes sedimentos tenham sido alcançados. Isso por que os resultados permitiram identificar seções dos testemunhos que remetem a períodos com maior ou menor produtividade biológica e as condições vigentes durante a deposição dos sedimentos. Neste contexto, acredita-se que os demais parâmetros, como os pigmentos, fósforo total, suscetibilidade magnética e granulometria foram essenciais para auxiliar na caracterização dos ambientes estudados, que são sujeitos a ciclos de produtividade marinha, disponibilidade de material através dos eventos de vulcanismo, bem como de dinâmica oceanográfica peculiar.

Os esteróis mostraram-se ferramentas eficientes na identificação das principais fontes da matéria orgânica depositada neste ambiente bem como as condições vigentes durante e após a sua deposição. No entanto, vale ressaltar que ferramentas menos robustas, como os pigmentos também se mostraram úteis para uma classificação geral do ambiente e auxiliaram na identificação dos padrões vigentes nos ambientes em questão.

De acordo com os resultados obtidos, especula-se que na Ilha Deception os eventos de vulcanismo aliados aos períodos de elevada produtividade primária podem ser os principais responsáveis pelo padrão de distribuição de grande parte dos compostos analisados. A conjunção de demais fatores, como p. ex. taxa de sedimentação também exerce influência sobre a velocidade de degradação da matéria orgânica.

Neste contexto, dados de datação destas colunas sedimentares são essenciais para uma melhor compreensão do funcionamento deste ambiente, uma vez que poderiam descrever com maior confiabilidade os efeitos dos eventos de vulcanismo para este ambiente. Salienta-se que os dados geocronológicos encontrados em alguns trabalhos para esta região não apresentaram correspondência com os perfis e tendências observados neste estudo, inviabilizando sua utilização.

Já na Ilha Pingüim os eventos de elevada produtividade que ocorrem durante os meses de verão e os organismos existentes na região, especialmente populações de pingüins, parecem exercer uma grande influência sobre a qualidade da matéria orgânica depositada.

Quanto à dinâmica destes ambientes, acredita-se que os baixos valores das médias das razões estenol/estanol verificadas em todos os testemunhos, permitem

inferir que estas regiões estão sujeitas historicamente a processos de hidrogenação do estenol e transformações diagenéticas, sendo este conhecimento de fundamental importância para a compreensão das dinâmicas vigentes.

No geral, acredita-se que, apesar de nem todos os esteróis encontrarem-se em elevadas concentrações, o fato de termos a presença de todos eles indica a multiplicidade de fontes marinhas contribuindo para este ambiente, sendo esta diversidade, segundo VOLKMAN (1986) típica de ambientes marinhos.

A importância deste trabalho se baseia no fato de que os dados fornecidos por este podem ser utilizados como valores de linha de base para futuros estudos na região Antártica, que está cada vez mais sujeita à interferência antrópica. Assim, espera-se que este contribua com informações que irão compor as séries temporais, a fim de reduzir as incertezas dos modelos de previsão, além de permitirem a avaliação mais acurada de implicações futuras, subsidiando as tomadas de decisão.

Complementarmente, o conhecimento de suas características e dos fenômenos naturais decorrentes pode esclarecer questões de relevância global, a exemplo das mudanças climáticas, uma vez que esta região é considerada um dos principais controladores do sistema climático global. Somam-se a todos estes componentes a necessidade de se conhecer as peculiaridades de cada região, de forma a entender a dinâmica e funcionamento de cada ambiente, tanto atual como do passado, e assim detectar e compreender as mudanças ambientais futuras.

7. REFERENCIAS

ANDRIEUX-LOYER, F.; AMINOT, A. (2001). Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French coastal areas. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 52, p. 617-629.

ARISTARAIN, AL. J.; DELMAS, R. J. (1998). Ice record of a large eruption of Deception Island Volcano (Antarctica) in the VXIITH century. **Journal of Volcanology and Geothermal Reserch**, [S.I.], v. 80, p. 17-25.

ASPILA, K. I.; AGEMIAN, H.; CHAU, A. S.Y. (1976). A semi-automated Method for the Determination of Inorganic, Organic and Total Phosphate in Sediments. **Analyst**, [S.I.], v. 101, p. 187-197.

ASSINE, M. L.; VESELY, F. F. (2005). Ambientes Glaciais (em preparação). 40p. In: PEDREIRA, A.J.; ARAGÃO, M. A. N. F.; MAGALHÃES, A. J.; TESTA, N. Ambientes de Sedimentação do Brasil. Salvador. CPRM, p. 1-40.

AZEVEDO, D. A. (2003). A preliminary investigation of the polar lipids in recent tropical sediments from aquatic environments at Campos dos Goytacazes, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S.I.], v. 14, n. 1, p. 97-106.

BALDWIN, R. J.; SMITH JUNIOR, K. L. (2003). Temporal dynamics of particulate matter fluxes and sediment community response in Port Foster, Deception Island, Antarctica. **Deep-Sea Research II**, Oxford, v. 50, p. 1707–1725.

BATURIN, G. N. (2003). Phosphorus cycle in the ocean. **Lithology and Mineral Resources**, [S.I.], v. 38, n2, p. 101-119.

BERBEL, G. B. B. (2008). **Estudo do fósforo sedimentar e de suas especiações químicas em dois sistemas costeiros e plataforma continental sudeste (Brasil) e Baía do Almirantado (região antártica) considerando suas relações biogeoquímicas**. 95 f. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

BIRKENMAJER, K. (1979). Age of the Penguin Island Volcano, South Shetland Islands (West Antarctica), by the Lichenometric Method. *In*: **Bulletin de L'académie Polonaise des Scirnces. Série des Sciences de la Terre**, [S.I.], v. 27, n 1-2, p. 69-76.

BIRKENMAJER, K. (1982). The Penguin Island Volcano, South Shetland Island (Antarctica): It's structure and succession. **Studia Geologica Polonica**, Wroclaw, v. 74, p. 155-173.

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

CAMARGO, M. G. (2006). SYSGRAM para Windows: sistema de análises granulométricas. **Revista Brasileira de Geociências**.

CARREIRA, R. et al (2001). Distribuição de coprostanol (5 β (H)-coleston-3 β -ol) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: indicador da poluição recente por esgotos domésticos. **Química Nova**, [S.l.], v. 24, n. 1, p. 37-42.

CARREIRA, R. S. *et al.* (2002). Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 79, p. 207-227.

CHA, H. J. *et al.* (2005). Early diagenetic redistribution and burial of phosphorus in the sediments of the southwestern East Sea (Japan Sea). **Marine Geology**, Amsterdam, v. 216, p. 127-143.

CHRISTODOULOU, S.; MARTY, J. C.; MIQUEL, J. C; VOLKMAN, J. K. & RONTANI, J. F. 2009. Use of lipids and their degradation products as biomarkers for carbon cycling in the northwestern Mediterranean Sea. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 113, p. 25-40.

CIAPUTA, P. & SIERAKOWSKI, K. 1999. Long Term population changes of adelie, chintrap, gentoo penguins in the region of SSSI no8 and SSSI no 34, King George Island, Antarctica. **Polish Polar Research**, Warsaw, v. 20, p. 355-365

COLOMBO, J. C.; SILVERBERG, N.; GEARING, J. N. (1997). Lipid biogeochemistry in the Laurentian Trough – II. Changes in composition of fatty acids, sterols and aliphatic hydrocarbons during early diagenesis. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 26, n. 3/4: 257-274.

COOPER, A. P. R.; SMELLIE, J. L.; MAYLIN, J. (1998). Evidence for shallowing and uplift from bathymetric records of Deception Island, Antarctica. **Antarctic Science**, Oxford, v. 10, n. 4, p. 455-461.

DACHS, J. *et al.* (1999). Evaluation of anthropogenic and biogenic inputs into the western Mediterranean using molecular markers. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 65, p. 195-210.

DEHEYN, D. D. *et al.* (2005). Evidence for enhanced bioavailability of trace elements in the marine ecosystem of Deception Island, a volcano in Antarctica. **Marine Environmental Research**, Kidlington, v. 60, p. 1-33.

DENOUX, G. J.; GARDINALI, P.; WADE, T. L. (1998). Quantitative determination of polynuclear aromatic hydrocarbons by gas chromatography/mass spectrometry - selected ion monitoring (SIM) mode. **NOAA Technical Memorandum NOS ORCA**, Rockville, v. 130, p. 129-139.

DHN (2009). Disponível em <http://www.mar.mil.br/dhn/chm/tabuas/index.htm>, acesso em 26, outubro, 2009.

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

FATTORE, H. *et al.* (1996). Sterols in sediment samples from Venice Lagoon, Italy. **Chemosphere**, Kidlington, v. 33, n.12, p. 2383-2393.

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

GAGOSIAN R. B. *et al.* (1980). Steroid transformations in recent marine sediments. In: Douglas, A. G. and Maxwell J. R. (eds.), **Advances in Organic Geochemistry**, Pergamon Press, Oxford, 407-419.

GALLARDO, T. *et al.* (1999). New collections of benthic marine algae from Livingston and Deception Islands (South Shetland Islands) and Trinity Island (Bransfield Strait) Antarctica. **Botanica Marina**, Berlin, v. 42, p. 61-69.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. (Eds) (1983). **Methods of seawater analysis**, 2. Ed. Weinheim: Verlag Chemie.

GRAY, S. C. *et al.* (2003). Composition and distribution of sediments and benthic foraminifera in a submerged caldera after 30 years of volcanic quiescence. **Deep-Sea Research II**, Oxford, v. 50, p. 1727-1751.

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

GREEN, G. *et al.* (1992). Hydrocarbon and coprostanol levels in seawater, sea-ice algal and sediments near Davis Stations in Eastern Antarctica: A regional survey and preliminary results for a field fuel spill experiment. **Marine Pollution Bulletin**, Kidlington, v. 25, p. 293-302.

GRIMALTI, J. O. *et al.* (1990). Assessment of fecal sterols and ketones as indicator of urban sewage inputs to coastal waters. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 24, p. 357-363.

HERNANDES, J. C. (2009). **Distribuição de LABs, esteróides e cafeína no perfil sedimentar do Complexo Estuarino de Paranaguá (PR) por CG-EM**. 136 f.. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS.

HIGGITT, S. R.; OLDFIELD, F.; APPLEBY, P. G. (1991). The record of land use change and soil erosion in the late Holocene sediments of the Petit Lac d'Annecy, eastern France. **The Holocene**, [S.l.], v. 1, p. 14-28.

IBÁÑEZ, F. F. *et al.* (2005). Costa Recta beach, Deception Island, West Antarctica: a retreated scarp of a submarine fault? **Antarctic Science**, Oxford, v. 17, n. 3, p. 418-426

JENG, W. L.; HAN, B. C. (1994). Sedimentary coprostanol in Kaohsiung Harbor and the Tan-Shui Estuary, Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, Kidlington, v. 28, n. 8: 494-499.

JENG W. L.; HAN, B. C. (1996). Sedimentary coprostanol in Kaohsiung Harbour and Tan-Shui Estuary, Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, Kidlington, v. 28, p. 494-499.

JENG, W. L.; HUH C. A. ; CHERT, C. L. (2001). Alkanol and sterol degradation in a sediment core from the continental slope off southwestern Taiwan. **Chemosphere**, Oxford, v. 35, p. 2515-2523.

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

JUCHNOWICZ-BIERBASZ, M.; RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S. (2002). Nutrients and cations content in soil solutions from the present and abandoned penguin rookeries (Antarctica, King George Island). **Polish Journal of Ecology**, Lomianki, v. 50, p. 79-91.

KAWAKAMI, S. K.; MONTONE, R. C. (2002). An efficient ethanol-based analytical protocol to quality fecal steroids in marine sediments. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 13, p. 226-232.

KOWALSKA, M.; H. GÜLER.; COCKE, D. L. (1994). Interactions of clay minerals with organic pollutants. **The Science of the Total Environmental**, [S.l.], v. 141, p. 223-240.

KUBICKI, J.D.; APITZ, S. E. (1999). Models of natural organic matter and interactions with organic contaminants. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 30, p. 911-927.

LAUREILLARD J. L. *et al.* (1997). Organic geochemistry of marine sediments of the Subantarctic Indian Ocean sector: Lipid classes – sources and fate. **Deep-Sea Research. II**, Oxford, v. 44, p. 1085-1108.

LAUREILLARD, J.; SALIOT, A. (1993). Biomarkers in organic matter produced in estuaries: a case study of the Krka estuary (Adriatic Sea) using the sterol marker series. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 43, p. 247-261.

LEITE, F. (1996). Validação em análise química. 1a edição. Editora Átomo LTDA, Campinas, SP.

LOURENÇO, R. A. (2003). **Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos - Hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, esteróis e alquenonas**. 101 f.. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

LU, X.; ZHAI, S. (2006). Distributions and sources of organic biomarkers in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, China. **Continental Shelf Research**, Oxford, v. 26, p. 1-14.

MADUREIRA, L. A. S. (2002). Compostos orgânicos em sedimentos marinhos: uma viagem ao fundo do Oceano Atlântico Norte. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n.5, p. 814-2002.

MARTINS, C. C. (2001). **Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica**. 116 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia

Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, , São Paulo, SP.

MARTINS, C. C. (2005). **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.** 211 f. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

MARTINS, C. C. (2006). **Distribuição espacial e temporal de esteróis marcadores geoquímicos em sedimentos superficiais e testemunhos da Baía do Almirantado, Península Antártica.** 73 f. (Pós-Doutorado em Oceanografia Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

MARTINS, C. C.; FILLMANN, G.; MONTONE, R. S. (2007). Natural and anthropogenic inputs in surface sediments of Patos Lagoon, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 18, n. 1, p. 106-115.

MARTINS, C. C. *et al.* (2005). Sterols and fecal microorganisms in sediments from Admiralty Bay, Antarctica. **Brazilian Journal of Oceanography**, São Paulo, v. 53, p. 1-12.

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

MOSS, G. P. (1989). Nomenclature of steroids. **Pure & Applied Chemistry**, London, v. 61, p.1783-1822.

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

MUDGE, S. M.; NORRIS, C. E. (1997). Lipid biomarkers in the Conwy Estuary (North Wales, U. K.): a comparison between fatty alcohols and sterols. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 57, p. 61-84.

MUDGE, S. M.; SEGUEL, C. G. (1999). Organic Contamination of San Vicent Bay, Chile. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 38, n. 11, p. 1011-1021.

NICHOLS, D. S.; NICHOLS, P. D. ; SULLIVAN, C. W. (1993). Fatty acid, sterol and hydrocarbon composition of Antarctic sea ice diatom communities during the spring bloom in McMurdo Sound. **Antarctic Science**, Oxford, v. 5, n. 3, p. 271-278.

PARRISH, C. C. *et al.* (2000). Lipid and phenolic biomarkers in marine ecosystems: analysis and applications. In: The handbook of environmental Chemistry. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 5, part D, p. 194-223.

PFEIFFER, S.; PETER, H. U. (2004). Ecological studies toward the management of an Antarctic tourist landing site (Penguin Island, South Shetland Islands). **Polar Record**, Cambridge, v. 40, p. 345–353.

QIAN, Y.; JACKSON, T. (1997). Coprostanol/sterol analysis aqueous and sediment samples. **Standard Operating Procedures from Geochemical and Environment Research Group. RSOP-9725:** 1-17.

ROSENBERG, R. (2001). Marine benthic faunal sucescional stages and related sedimentary activity. **Scientia Marina**, Barcelona, v. 65, n. 2, p. 107-119.

SALVI, C.; Busetti, M.; MARINONI, L.; BRAMBATI, A. 2006. Late Quaternary glacial marine to marine sedimentation in the Pennel Trough (Ross Sea, Antarctica). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, Amsterdam, v. 231. p. 199-214.

SANDER, M. *et al.* (2007). Decline of the breeding population of *Pygoscelis Antarctica* and *Pygoscelis adeliae* on Penguin Island, South Shetland, Antarctica. **Polar Biology**. Cambridge, v. 30, p. 651–654.

SANTOS, E. S.; CARREIRA, R. S.; KNOPPERS, B. A. (2008). Sedimentary sterols as indicators of environmental conditions in Southerastern Guanabara Bay, Brazil. **Brazilian Journal of oceanography**, São Paulo, v. 56, n. 2, p. 97-113.

SCAR BULLETIN. (2002). Measures, Decisions and Resolutions adopted at the XII Special Antarctic Treaty Consultative Meeting, The Hague, The Netherlands, 11–15 September 2000. Disponível em http://www.env.go.jp/earth/nankyoku/db/jyouyaku/aspa/aspa_pdf_en/151.pdf, Acesso em 17, novembro, 2009.

SCHAEFER, C. E. G. R. *et al.* (2004). Fosfatização: processos de formação de solos na Baía do Almirantado e implicações ambientais. In: _____. (Eds) **Ecossistemas costeiros e monitoramento ambiental da Antártica Marítima, Baía do Almirantado, Ilha Rei George**. Viçosa: NEPUT. p 47-58.

SHERWIN, M. R. *et al.* (1993). Coprostanol (5 β -cholestan-3 β -ol) in lagoonal sediments and mussels of Venice, Italy. **Marine Pollution Bulletin.**, Oxford, v. 26 p. 501-507.

SIMAS, F. N. B. *et al.* (2004). Atributos químicos de criossolos ornitogênicos da Baía do Almirantado, Antártica. In: SHAEFER, C. E. G. R. *et al.* (Eds) **Ecossistemas costeiros e monitoramento ambiental da Antártica Marítima, Baía do Almirantado, Ilha Rei George**. Viçosa: NEPUT. p 41-46.

SKERRATT, J. H. *et al.* (1995). Seasonal and inter-annual changes in planktonic biomass and community structure in eastern Antarctica using signature lipids. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 51, p. 93-113.

SMITH, R. C. *et al.* (2008). Bellingshausen and western Antarctic Peninsula region: Pigment biomass and sea-ice spatial/temporal distributions and interannual variability. **Deep-Sea Research II**, Oxford, v. 55, p. 1949-1963.

SMITH JR., K. L. *et al.* (2003). Weather, ice and snow conditions at Deception Island, Antarctica: long time-series photographic monitoring. **Deep-Sea Research II**, Oxford, v. 50, p. 1649-1664.

SOMOZA, L. *et al.* (2004). Evidence for hydrothermal venting and sediment volcanism discharged after recent short-lived volcanic eruptions at Deception Island, Bransfield Strait, Antarctica. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 203, p. 119-140.

SOMOZA, L. J. R.; HERNÁNDEZ-MOLINA, F.J. (1992). Formas de los sedimentos submarinos superficiales em Puerto Foster, Isla Decepcion, Islas Shetland Del Sur. In: J. LÓPEZ-MARTINEZ (Ed) **Geología de la Antártida Occidental**. Simposios T 3, pp. 163-172. III Congreso Geológico de España y VIII Congreso Latinoamericano de Geología, Salamanca, España.

STRICKLAND, J. L. H.; PARSONS, T. R. (1972). A Practical Handbook of Seawater Analysis. **Bulletin Fisheries Research Board of Canada**, Ottawa, v. 167, p. 0-167.

SUGUIO, K. (1973). **Introdução à Sedimentologia**. São Paulo: Edgard Blucher/EDUSP.

SUNBÄCK, K. (1983). **Microphytobenthos on sand in shallow brackish water, Öresund Sweden. primary production, chlorophyll a content and species composition (diatoms) in relation to some ecological factors**. 209 f. Tese (Doutorado) - Department of Systematic Botany, University of Lund, Sweden.

TERNOIS, Y. *et al.* (1998). Hydrocarbons, sterols and alkenones in sinking particles in the Indian Ocean sector of the Southern Ocean. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 28, p. 489 – 501.

VENKATESAN, M. I.; KAPLAN, I. R. (1987). The lipid geochemistry of Antarctic marine sediments: Bransfield Strait. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 21, p. 347-375.

VENKATESAN, M. I.; MIRSADEGHI, F. H. (1992). Coprostanol as sewage tracer in McMurdo Sound, Antarctica, **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 25, p. 328-333.

VENKATESAN, M. I.; RUTH, E.; KAPLAN, I. R. (1986). Coprostanols in Antarctic Marine Sediments: A biomarker for marine mammals and not human pollution. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 17, n 12: 554-557.

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

VILLINSKI, J. C. *et al.* (2008). Sedimentary sterols as biogeochemical indicators in the Southern Ocean. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 39, p. 567-588.

VOLKMAN, J. K. (1986). A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 9, p. 83-100.

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

VOLKMAN, J. K. (2006). Lipid Markers for Marine Organic Matter. In: HUTZINGER, O. (Ed). **The Handbook of Environmental Chemistry**, Germany, v. 2, p. 27-70.

VOLKMAN, J. K.; FARRINGTON, J. W.; GAGOSIAN, R. B. (1987). Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at 15°S: Sterols and triterpane alcohols. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 11, n. 6, p.463-477.

WALKER, T. R. (2005). Vertical organic inputs and bio-availability of carbon in an Antarctic coastal sediment. **Polish Polar Research**, [S.l.], v. 26, n. 2: 91-106.

YOON, H.; KHIM, B. K.; LEE, K.; PARK, Y. H.; YOO, K. C. 2006. Reconstruction of postglacial paleoproductivity in Long Lake, King George Island, West Antarctica. **Polish Polar Research**. [S.l.], v. 27, n. 3. p.189-206.

YUNKER, M. B.; BELICKA, L. L.; HARVEY, H. R. & MACDONALD, R. W. 2005. Tracing the inputs and fate of marine and terrigenous organic matter in Arctic Ocean sediments: A multivariate analysis of lipid biomarkers. **Deep-Sea Research II**, Oxford, v. 52, p. 3478-3508.

ZHOU, M.; NIILER, P. P.; HU, J. H. (2002). Surface currents in the Bransfield and Gerlache Straits, Antarctica. **Deep-Sea Research I**, Oxford, v. 49, p. 267–280.

ZHOU, M. *et al.* (2006). The western boundary current in the Bransfield Strait, Antarctica. **Deep-Sea Research I**, Oxford, v. 53, p. 1244–1252.