

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SABRINA NART AGUIAR

**GEOQUÍMICA DE ESTEROIDES BIOGÊNICOS E FECAIS EM SEDIMENTOS
RECENTES DE DUAS ENSEADAS (MACKELAR E EZCURRA) DA BAÍA DO
ALMIRANTADO, PENÍNSULA ANTÁRTICA**

PONTAL DO PARANÁ

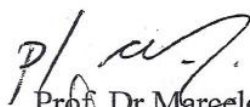
2010

TERMO DE APROVAÇÃO

Sabrina Nart Aguiar

“GEOQUÍMICA DE ESTEROIDES BIOGÊNICOS E FECAIS EM
SEDIMENTOS RECENTES DE DUAS ENSEADAS (MACKELAR E
EZCURRA) DA BAÍA DO ALMIRANTADO , PENÍNSULA
ANTÁRTICA”

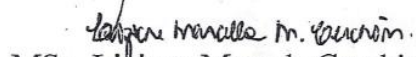
Monografia aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de
Bacharel em Oceanografia, da Universidade Federal do Paraná, pela
Comissão formada pelos professores:



Prof. Dr. Marcelo Bernardes UFF



Prof. Dr. Marcelo Renato Lamour-UFPR/CEM



MSc. Liziane Marcela Ceschim IO/USP



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

Pontal do Paraná, 09 de setembro de 2010.

SABRINA NART AGUIAR

**GEOQUÍMICA DE ESTEROIDES BIOGÊNICOS E FECAIS EM SEDIMENTOS
RECENTES DE DUAS ENSEADAS (MACKELAR E EZCURRA) DA BAÍA DO
ALMIRANTADO, PENÍNSULA ANTÁRTICA**

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

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins

PONTAL DO PARANÁ
2010

Aos meus irmãos, que não me permitiram desistir nunca,
ainda que não soubessem disso.

AGRADECIMENTO

A minha família, por sempre estar ao meu lado. Minhas tias, madrinha, primas, primo, nonna, nonno, mãe (que também foi pai) e irmãos. Todos de alguma forma me ajudaram, me apoiaram, me ensinando que diferenças existem mais quando a coisa aperta a união é a única saída. À minha mãe e irmãos por terem aberto mão de determinadas coisas em prol da filha e irmã distante aqui. A saudade de todos vocês durante esses 5 anos foi IMENSA e hoje é a mesma de quando estava no 1º ano. Ao meu pai, que se foi muito cedo, e que ainda sim me ensinou muita coisa e sempre olhou por mim, tenho certeza.

Ao meu lindo e simpaticíssimo afilhado Lucas! Que quando nasceu me fez ver que a vida se renova a cada segundo, só precisamos abrir os olhos e sorrir, assim como ele fez. Gostaria de poder estar mais perto e dizer sempre que te amo, sinto saudades e muito orgulho do homem que você esta se tornando. Agradeço também a minha comadre Carol, somos amigas, primas, irmãs, somos família, mesmo que nascidas com sobrenomes diferentes. Obrigada por ouvir os meus lamentos e alegrias, por também confiar em mim para dividir os teus momentos e obrigada por me “apresentar” o Lucas!

As pessoas que me acompanharam antes mesmo de tomar a decisão de ir pra Pontal. Meus amigos de colégio e professores que me ensinaram muito mais do que cabia em suas disciplinas. Muitos de vocês eu não vejo mais, outros nem sei onde estão, tomamos caminhos bem diferentes, mais agradeço pela parte do caminho onde estivemos lado a lado.

Ao longo de 5 anos ou meia década, muitas coisas aconteceram, tanta coisa pra agradecer, fica até difícil colocar em palavras, as lembranças passam tão rápido quanto passaram esses anos.

Ao César, por ter aceitado o desafio de me orientar junto com mais 5 meninas. Sempre respeitando as diferenças entre todas nós, por saber lidar com nossos rompantes quando entrávamos todas juntas falando ao mesmo tempo. Obrigada por me orientar sem me impedir de dar os meus próprios passos.

Por falar nas meninas, não posso deixar de agradecer a vocês, pelas ajudas no laboratório, nossa geladeira, as muitas conversas. A nossa “mãe” e amiga Lizi, por toda ajuda, sempre disposta com um sorriso no rosto, mesmo quando, assim como nós, estava correndo para terminar o seu próprio trabalho. Aos jantares entre o laboratório e agregados, pelas histórias e muitas risadas, pela amizade que foi além dessas reuniões e por que não,

pelas deliciosas refeições.

Algumas pessoas com as quais passei por vários momentos e hoje por motivos diversos estão um pouco afastadas, mas nem por isso esquecidas. Sempre me lembrarei dos jogos de “Imagem & Ação”, de como ganhei o Baiacu, dos almoços de final de semana, e como não citar “Presidente” entre o “quarteto fantástico”?

Ao Recanto... O “trio parada dura”... uma das fases mais divertidas e família que tive. As conversas de colchão depois das festas, as próprias festas que fizemos, as conversas por MSN com cada uma no seu quarto, falávamos sobre o que faríamos depois daqui, sem nunca chegar a conclusão alguma. Será que o Salto do Tigre e o Caminho de Itupava realmente viraram lendas? Hein? Parafraseando a Dininha... “Minha família, meu orgulho! Sempre!”

E como não mencionar a República? Obrigada a todas as pessoas que fizeram parte dessa fase da minha vida, morar com mais 5 pessoas não é fácil, mais é muito válido! Se pudesse voltar atrás, talvez tivesse feito algumas coisas diferentes mais não deixaria de ter tentado, nunca. Foi muito bom aprender algo com cada um de vocês.

A turma de oceano 2005, GRR ímpar! Sempre tivemos nossas diferenças, nossas desavenças, alguns com quem tive mais ou menos afinidades, outros que aprendi a conviver há não muito tempo. Apesar de tudo, sempre que preciso agíamos em prol de todos, afinal, qual a família que não tem diferenças? Nenhuma que eu conheça. “Quinto ano, o mais legal!”

Ao Boca, que sempre esteve ao meu lado, como amigo e companheiro. Obrigada pelas discussões sobre as minhas discussões. Por aturar as minhas crises de insegurança, tristeza aguda ou mesmo hiperatividade. Mais bem que você poderia se preocupar um pouco menos com o fato de eu trocar o dia pela noite...hi. Obrigado por me salvar toda vez que meu computador e/ou *pen drive* tentavam com todas as forças “engolir” o meu trabalho.

Aos professores e funcionários do CEM que de alguma forma me ajudaram, me ensinaram e me acompanharam ao longo de todo esse tempo, pelo bom dia no corredor, pelos telefonemas, a preocupação declarada quando descobriam que algo não ia bem... Vocês são exemplos de ótimos profissionais, mais que isso, são exemplos de pessoas, são mestres!

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 CNPq pela Bolsa de Iniciação Científica (PIBIC/UFPR) 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). Este trabalho faz parte das atividades desenvolvidas no âmbito do “Instituto Nacional em Ciência e Tecnologia Antártico de Pesquisas Ambientais (INCT-APA)”.

Enfim, agradeço a todas as pessoas com quem partilhei nem que fossem 5 minutos, as coisas boas e nem tão boas assim. Tudo isso ajudou a ser quem sou e a concluir esse trabalho.

“Os melhores presentes não vêm em caixas”

Calvin

RESUMO

Os esteroides são eficientes marcadores geoquímicos de processos naturais e antrópicos, pois apresentam grande estabilidade a degradação, mantendo o registro geológico e assinatura de sua origem, possibilitando interpretações sobre as fontes da matéria orgânica, eventos e processos ocorridos na natureza, como o retrabalhamento bacteriano, diagênese recente e a introdução de matéria orgânica de origem fecal no ambiente marinho. Diante deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a distribuição espaço-temporal de diferentes esteroides como indicadores de origem, variações no aporte, preservação e degradação da matéria orgânica em colunas sedimentares das enseadas Mackellar e Ezcurra da Baía do Almirantado, Antártica. A amostragem foi realizada durante a Operação Antártica XXV (2006/2007), em três pontos: Refúgio II (Enseada Mackellar), Ponta Thomas e Ponta Barrel (Enseada Ezcurra). Após extração em Soxhlet, fracionamento em coluna de adsorção e derivação dos extratos, as concentrações foram determinadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID). Os esteroides apresentaram concentrações detectáveis ($>0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$) em todos os locais, sugerindo a existência de diferentes fontes específicas. De acordo com o esperado, em todas as colunas sedimentares as concentrações diminuíram da base em direção ao topo, sugerindo a ocorrência de processos de degradação. O composto predominante em Refúgio II foi o campesterol, e seus perfis tiveram menores concentrações próximas à base e as maiores concentrações nas camadas intermediárias. O colesterol foi o composto mais abundante tanto em Ponta Thomas quanto em Ponta Barrel, e de modo geral, seus perfis apresentaram valores relativamente constantes ao longo dos testemunhos. Os valores encontrados para coprostanol, epicoprostanol e coprostanona, esteroides ditos fecais, sugerem introdução natural, oriunda de mamíferos marinhos, como baleias e elefantes marinhos. Em todas as colunas sedimentares, os esteróis saturados tiveram valores inferiores aos de seus homólogos insaturados, o que sugere que processos de hidrogenação são pouco favorecidos. Através dos perfis verticais gerados com os autovetores da Análise de Componentes Principais, a tendência geral representativa de todos os compostos, para cada testemunho analisado, mostrou menores valores na base dos três testemunhos, refletindo a matéria orgânica imobilizada e transformada, enquanto que o aumento das concentrações em direção ao topo representa a matéria orgânica recém-depositada e ainda sujeita aos processos de transformação e retrabalhamento. Com base nos resultados as principais contribuições para a matéria orgânica nas duas enseadas são oriundas de fito e zooplâncton, bem como de alguns mamíferos antárticos, não havendo introdução antrópica em nenhum dos pontos analisados. Embora haja uma baixa taxa de conversão da matéria orgânica os resultados refletem a preservação desse material.

Palavras chave: sedimentos. esteroides. matéria orgânica. Antártica.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 - ÁREA DE ESTUDO: MAPA 1 - CONTINENTE ANTÁRTICO; MAPA 2 - PENÍNSULA ANTÁRTICA E ARQUIPÉLAGO DAS ILHAS SHETLANDS DO SUL; MAPA 3 - BAÍA DO ALMIRANTADO E LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRADOS – (1) REFÚGIO II; (2) PONTA BARREL E (3) PONTA THOMAS24
- FIGURA 2 - CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS VIGENTES DURANTE A INJEÇÃO DAS AMOSTRAS NO GC-FID30
- FIGURA 3 - PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS NO TESTEMUNHO COLETADO EM REFÚGIO II41
- FIGURA 4 - PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS NO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA THOMAS.....43
- FIGURA 5 - PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS NO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA BARREL46
- FIGURA 6 - PERFIS VERTICAIS DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECALIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM $\mu\text{G.G}^{-1}$) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (EM CM) NO TESTEMUNHO COLETADO EM REFUGIO II.....49
- FIGURA 7 - PERFIS VERTICAIS DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECALIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM MG.G^{-1}) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (EM CM) NO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA THOMAS.....50
- FIGURA 8 - PERFIS VERTICAIS DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECALIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM MG.G^{-1}) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (EM CM) NO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA BARREL.....52
- FIGURA 9 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) DO TESTEMUNHO DE REFÚGIO II, 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- DINOSTEROL54
- FIGURA 10 - PERFIL VERTICAL DOS AUTOVETORES DAS VARIÁVEIS (ESTEROIDES), RELATIVOS AO EIXO 1 DA ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS, OBTIDOS COM OS RESULTADOS DO TESTEMUNHO COLETADO NO REFÚGIO II.....55
- FIGURA 11 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) DO TESTEMUNHO DE PONTA THOMAS, 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- DINOSTEROL56

FIGURA 12 - PERFIL VERTICAL DOS AUTOVETORES, DAS VARIÁVEIS (ESTEROIDES), RELATIVOS AO EIXO 1 DA ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS, OBTIDOS COM OS RESULTADOS DO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA THOMAS.....57

FIGURA 13 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) DO TESTEMUNHO DE PONTA BARREL, 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.....58

FIGURA 14 - PERFIL VERTICAL DOS AUTOVETORES DAS VARIÁVEIS (ESTEROIDES), RELATIVOS AO EIXO 1 DA ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS, OBTIDOS COM OS RESULTADOS DO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA BARREL.....59

FIGURA 15 - PERFIL VERTICAL COM O VALOR MÉDIO E DESVIO PADRÃO DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS PARA O TESTEMUNHO COLETADO EM REFÚGIO II63

FIGURA 16 - PERFIL VERTICAL COM OS VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS PARA O TESTEMUNHO COLETADO EM REFÚGIO II.....63

FIGURA 17 - PERFIL VERTICAL COM O VALOR MÉDIO E DESVIO PADRÃO DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS PARA O TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA THOMAS66

FIGURA 18 - PERFIL VERTICAL COM OS VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS PARA O TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA THOMAS.....66

FIGURA 19 - PERFIL VERTICAL COM O VALOR MÉDIO E DESVIO PADRÃO DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS PARA O TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA BARREL69

FIGURA 20 - PERFIL VERTICAL COM OS VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS PARA O TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA BARREL.....69

FIGURA 21 - PERFIS VERTICAIS DA RAZÃO COP/E-COP NOS TESTEMUNHOS COLETADOS EM REFÚGIO II (1), PONTA THOMAS (2) E PONTA BARREL (3)73

FIGURA 22 - PERFIS VERTICAIS DA % COLESTEROL/OLS TOTAIS NOS TESTEMUNHOS COLETADOS EM REFÚGIO II (1), PONTA THOMAS (2) E PONTA BARREL (3).....74

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS AO LONGO DO TESTEMUNHO DE REFÚGIO II	34
TABELA 2 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS AO LONGO DO TESTEMUNHO DE PONTA THOMAS	36
TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS AO LONGO DO TESTEMUNHO DE PONTA BARREL	38
TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA NO TESTEMUNHO COLETADO EM REFUGIO II	48
TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA NO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA THOMAS	50
TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA NO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA BARREL	51
TABELA 7 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS E ORIGEM DOS ESTERÓIS C ₂₇ A C ₂₉ AO LONGO DO TESTEMUNHO COLETADO EM REFÚGIO II	62
TABELA 8 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS E ORIGEM DOS ESTERÓIS C ₂₇ A C ₂₉ AO LONGO DO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA THOMAS	65
TABELA 9 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS E ORIGEM DOS ESTERÓIS C ₂₇ A C ₂₉ AO LONGO DO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA BARREL	68
TABELA 10 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO COLETADO NO REFÚGIO II	72
TABELA 11 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA THOMAS	72
TABELA 12 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA BARREL	72

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - NÚMERO DE CARBONOS, NOME USUAL E OFICIAL, PRINCIPAIS FONTES E ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRINCIPAIS ESTERÓIDES UTILIZADOS	19
---	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Esteróis como ferramenta em estudos de geoquímica marinha	14
1.2. Estudos de geoquímica dos esteróis no ambiente marinho da Antártica	20
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivo geral	22
2.2. Objetivos específicos.....	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1. Área de Estudo.....	23
3.2. Amostragens	26
3.3. Método Analítico.....	27
3.3.1. <i>Análises Laboratoriais</i>	27
3.3.2. <i>Procedimento analítico</i>	28
3.3.3. <i>Análise cromatográfica</i>	29
3.3.4. <i>Avaliação do Método Analítico</i>	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1. <i>Avaliação do Método Analítico</i>	31
4.1. Concentrações absolutas dos esteróis biogênicos	32
4.1.1. <i>Enseada Mackelar</i>	32
4.1.2. <i>Enseada Ezcurra</i>	35
4.2. Concentrações absolutas de esteróis fecais.....	47
4.2.1. <i>Enseada Mackelar</i>	47
4.2.2. <i>Enseada Ezcurra</i>	49
4.3. Análise dos Componentes Principais (ACP) dos esteroides analisados	52
4.3.1. <i>Enseada Mackelar</i>	53
4.3.2. <i>Enseada Ezcurra</i>	55
4.4. Razões envolvendo os esteróis biogênicos.....	59
4.4.1. <i>Enseada Mackelar</i>	60
4.4.2. <i>Enseada Ezcurra</i>	64
4.5. Razões envolvendo os esteróis fecais.....	70
5. CONCLUSÕES	75
REFERÊNCIAS	77

1. INTRODUÇÃO

1.1. Esteróis como ferramenta em estudos de geoquímica marinha

Marcadores orgânicos geoquímicos têm sido cada vez mais utilizados na obtenção de informações sobre eventos e processos ocorridos na natureza (MATSUMOTO *et al.*, 2006; CARREIRA *et al.* 2009), sendo, portanto, empregados em estudos sobre a degradação e origem da matéria orgânica (BACHTIAR *et al.*, 1996; CHRISTODOULOU *et al.*, 2009), ciclagem do carbono (BURNS *et al.*, 2003), histórico de ocupação humana (MARTINS, 2005), entre outros.

Esses compostos químicos possuem características fundamentais como natureza específica, resistência aos processos de degradação e estabilidade química. Conseqüentemente, dentro de determinada escala de tempo, sofrem pouca ou nenhuma alteração, mantendo o registro de sua origem, característica imprescindível em estudos de escala temporal (COLOMBO *et al.*, 1989).

Grande parte das substâncias utilizadas como marcadores de processos naturais e antrópicos pertence à classe dos lipídeos, isso porque possuem um papel fundamental para os organismos marinhos. Dependendo de sua estrutura molecular atuam como componente chave na composição de membranas celulares e regulação de processos metabólicos específicos, embora representem apenas uma pequena parte da matéria orgânica biogênica. (LAUREILLARD *et al.*, 1997; GUSCHINA *et al.*, 2003).

As principais classes de lipídeos estudadas em geoquímica orgânica marinha são os ácidos graxos, alcoóis, trigliceróis, hidrocarbonetos e esteroides. Alguns estudos envolvendo os esteroides já foram publicados (p.e. VOLKMAN, 1986; VENKATESAN & MIRSADEGHI, 1992; MARTINS *et al.*, 2002; VOLKMAN *et al.* 2008), confirmando sua aplicabilidade como marcador geoquímico de origem da matéria orgânica.

Dentro do grupo dos esteroides, destacam-se os esteróis, que apresentam algumas propriedades químicas similares aos alcoóis, por possuírem um grupo hidroxila em sua estrutura carbônica cíclica. Grande parte dessas substâncias possui baixa solubilidade, associando-se ao material particulado ou acumulando-se

nos resíduos sólidos da coluna d'água, como os sedimentos, devido à alta resistência à degradação anaeróbica, possibilitando sua determinação (NGUYEN *et al.*, 1995).

Como consequência os sedimentos apresentam um papel importante em estudos sobre a distribuição desses compostos, isso porque em ambientes aquáticos, atuam como sumidouro de compostos orgânicos e, conseqüentemente, reservatório de substâncias químicas. As informações que podem ser obtidas em estudos de colunas sedimentares dizem respeito a períodos remotos, desde o momento em que o ambiente era totalmente natural até períodos recentes, onde existe a interferência antrópica, fornecendo um panorama evolutivo dos processos de alteração ambiental (BUCKLEY *et al.*, 1995; LI *et al.*, 2000).

A composição e distribuição dos lipídeos em colunas sedimentares é o reflexo da importância relativa de diferentes fontes (terrígena, marinha e antropogênica); da especificidade do composto (estrutura química e reatividade) e do ambiente (taxa de sedimentação, concentração de oxigênio e potencial redox). Assim, a avaliação destes compostos pode auxiliar na interpretação de padrões resultantes da interação de processos ambientais (COLOMBO *et al.*, 1997).

A importância relativa das fontes de matéria orgânica (entrada terrígena e produção bacteriana no próprio sedimento) é determinada por diversos fatores, tais como clima, nutrientes, condições hidrodinâmicas e a biogeoquímica dos sedimentos (AZEVEDO, 2003). Em função disso, informações sobre a entrada de matéria orgânica em sedimentos e como o registro dessas entradas estão refletidas em sedimentos recentemente depositados são importantes para se entender melhor os ciclos biogeoquímicos globais (CANUEL *et al.*, 1997).

Informações importantes, tais como fontes específicas, condições de deposição e preservação do ambiente podem ser geradas através de avaliações detalhadas dos lipídeos nos sedimentos (VOLKMAN *et al.*, 1987; LU & MEYERS, 2009). Uma vez que esses compostos estão entre os mais diferenciados e específicos marcadores e podem ser usados para traçar a contribuição de diferentes algas, animais superiores, plantas vasculares, não vasculares e contaminação por esgotos (AZEVEDO, 2003). Além de contribuir para o entendimento de possíveis conversões moleculares e transformações diagenéticas que auxiliam na identificação do caráter anóxico ou óxico do fundo marinho em questão (JENG

&HAN, 1996; LAUREILLARD *et al.*, 1997; JENG & HUH, 2001).

Os principais esteróis utilizados em estudos de geoquímica orgânica marinha apresentam de 27 a 30 átomos de carbonos e a sua presença no ambiente está diretamente associada a uma origem definida (Quadro 1). A variedade de estruturas químicas pode ser atribuída às modificações causadas durante a síntese dos organismos, alterando a posição da insaturação e alquilação, bem como a configuração do tamanho da cadeia (VILLINSKI *et al.*, 2008), o que confere a especificidade entre a origem e o esterol analisado.

Entre os esteróis C₂₇ estão o coprostanol e epicoprostanol, comumente conhecidos como esteróis fecais, uma vez que são encontrados em sedimentos contaminados por esgoto (VENKATESAN & KAPLAN, 1990; VENKATESAN & SANTIAGO, 1989). Isso porque o coprostanol está presente nas fezes de animais superiores, em particular, o homem (GRIMALT *et al.*, 1990; VENKATESAN & MIRSADEGHI, 1992; SHERWIN *et al.*, 1993), enquanto o epicoprostanol surge de processos de digestão aeróbica de lodos de estações de tratamento de esgoto (LE BLANC *et al.*, 1992; MUDGE & LINTERN, 1999). Entretanto, no ambiente antártico, diversos animais marinhos podem ser considerados como uma possível fonte desses compostos, tais como focas, elefantes marinho, e algumas espécies de baleias (VENKATESAN *et al.* 1986; VENKATESAN & SANTIAGO, 1989).

Ainda entre os esteróis de 27 átomos de carbono está o dehidrocolesterol que aparece em diferentes espécies de fitoplâncton e nas fezes de fito e zooplâncton (VOLKMAN, 1986), e de diversas espécies de diatomáceas que apresentam elevadas concentrações desse esterol (BARRETT *et al.*, 1995). Já o colesterol pode ser encontrado em fezes de pinguins, algumas espécies de baleias e elefantes marinhos, assim como em diversos outros organismos no ambiente marinho, tais como cianobactérias, dinoflagelados, primnesiofitas, e mesmo no zooplâncton propriamente dito (GREEN & NICHOLS 1995; VOLKMAN *et al.* 1998; RONTANI *et al.*, 2004; VENKATESAN & SANTIAGO, 1989; VENKATESAN *et al.* 1986; VOLKMAN, 1986).

O brassicasterol e o campesterol apresentam 28 átomos de carbono, sendo o primeiro associado à *blooms* de diatomáceas e a primnesiofitas (VOLKMAN, 1986; RONTANI *et al.*, 2004), enquanto o segundo é um dos principais constituintes de plantas superiores, porém também ocorre em organismos marinhos, como

cianobactérias, primnesiofitas, musgos e algas verdes (SHERWIN *et al.*, 1993; VOLKMAN *et al.* 1998).

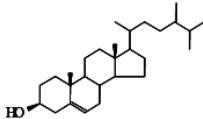
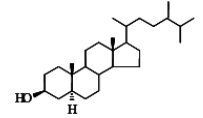
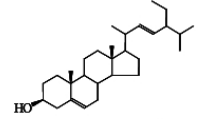
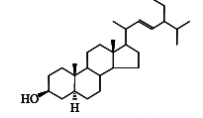
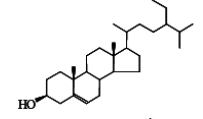
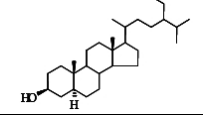
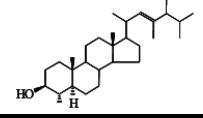
Entre os esteróis C₂₉, estão o sitosterol e estigmasterol, que são fortemente associados a fontes terrígenas, entretanto, ainda ocorrem em organismos marinhos como macroalgas, cianobactérias, primnesiofitas e algas verdes (VOLKMAN, 1986; VOLKMAN *et al.* 1998; RONTANI *et al.*, 2004). O estigmasterol também é encontrado em uma espécie de diatomácea (*Pavlova*) (VOLKMAN, 1986; BARRETT *et al.*, 1995).

O dinosterol (C₃₀) é sintetizado por dinoflagelados, e diatomáceas do gênero *Navícula* (VOLKMAN, 1986; VOLKMAN, 1993).

Os esteróis saturados (dehidrocolestanol, colestanol, brassicastanol, campestanol, sitostanol e estigmastanol) são formados pela hidrogenação bacteriana de esteróis de moléculas insaturadas, ou “parentais” (dehidrocolesterol, colesterol, brassicasterol, campesterol, sitosterol e estigmasterol) (NISHIMURA & KOYAMA, 1977; GAGOSIAN *et al.* 1980; JENG & HUH, 2001).

Segundo Venkatesan & Kaplan (1990), a cetona coprostanona está presente em sedimentos contaminados por esgoto e é produzida como processo intermediário da biohidrogenação do colesterol para coprostanol (GRIMALT *et al.*, 1990). Porém em outros estudos sua presença foi verificada em fezes de Baleias Azul e Fin, focas e principalmente de elefantes marinhos (VENKATESAN & SANTIAGO, 1989; MARTINS *et al.*, 2002), indicando que na região antártica sua utilização deve ser cautelosa quando utilizado em estudos sobre a introdução de esgotos.

Nº DE CARBONOS	ESTEROL (NOME USUAL E OFICIAL)	PRINCIPAIS FONTES	ESTRUTURA QUÍMICA
C ₂₇	Cetona Coprostanona (5β(H)-Coprostanona);	Animais superiores (focas, elefantes marinhos e baleias) e esgoto	
	Coprostanol (27Δ ⁰) (5β-colestan-3β-ol);	Animais superiores (homem, focas, elefantes marinhos e baleias)	
	Epicoprostanol (27Δ ⁰) (5β-colestan-3α-ol);	Animais superiores (focas, elefantes marinhos e baleias) e lodo do tratamento de esgoto	
	Dehidrocolesterol (27Δ ^{5,22E}) (colest-5,22E-dien-3β-ol);	Fito e zooplâncton	
	Dehidrocolestanol (27Δ ^{22E}) (5α-colest-22-en-3β-ol);	Diagênese	
	Colesterol (27Δ ⁵) (colest-5-en-3β-ol) e	Fito e zooplâncton, mamíferos e aves	
	Colestanol (27Δ ⁰) (5α-colestan-3β-ol);	Diagênese	
C ₂₈	Brassicasterol (28Δ ^{5,22E}) (24-metil-colest-5,22E-dien-3β-ol);	<i>Blooms</i> de diatomáceas e primnesiofitas	
	Brassicastanol (28Δ ^{22E}) (24-metil-colest-22E-en-3β-ol);	Diagênese	

	Campesterol ($28\Delta^5$) (24-metil-colest-5-en-3 β -ol) e	Plantas superiores, musgos, cianobactérias, primnesiofitas e algas verdes	
	Campestanol ($28\Delta^0$) (24-metil-colestan-3 β -ol).	Diagênese	
C ₂₉	Estigmasterol ($29\Delta^{5,22E}$) (24-etil-colest-5,22E-dien-3 β -ol);	Plantas superiores, macroalgas, cianobactérias, primnesiofitas, algas verdes e diatomácea	
	Estigmastanol ($29\Delta^{22E}$) (24-etil-colest-22E-en-3 β -ol);	Diagênese	
	Sitosterol ($29\Delta^5$) (24-etil-colest-5-en-3 β -ol) e	Plantas superiores, macroalgas, cianobactérias, primnesiofitas e algas verdes	
	Sitostanol ($29\Delta^0$) (24-etil-5 α -colestan-3 β -ol).	Diagênese	
C ₃₀	Dinosterol ($30\Delta^{22E}$) (4 α ,23,24-trimetil-colest-22E-en-3 β -ol).	Dinoflagelados e diatomácea	

QUADRO 1 - NÚMERO DE CARBONOS, NOME USUAL E OFICIAL, PRINCIPAIS FONTES E ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRINCIPAIS ESTERÓIDES UTILIZADOS

De acordo com as abreviações $a\Delta^{b,c}$ para esteróis, a é o número de carbono e b,c a(s) posição(ões) da(s) ligação(ões) dupla(as). Assim:

(C₂₇): $27\Delta^{5,22E}$ (colesta-5,22E-dien-3 β -ol - dehidrocolesterol), $27\Delta^{22E}$ (colesta-22E-en-3 β -ol - dehidrocolestanol), $27\Delta^5$ (colest-5-en-3 β -ol - colesterol), $27\Delta^0$ (5 α -colest-3 β -ol - colestanol);

(C₂₈) $28\Delta^{5,22E}$ (24-metil-colesta-5,22E-dien-3 β -ol - brassicasterol), $28\Delta^{22E}$ (24-metil-colesta-22E-en-3 β -ol - brassicastanol), $28\Delta^5$ (24-metil-colest-5-en-3 β -ol - campesterol), $28\Delta^0$ (24-metil-colest-3 β -ol - campestanol);

(C₂₉) $29\Delta^{5,22E}$ (24-etilcolesta-5,22E-dien-3 β -ol - estigmasterol), $29\Delta^{22E}$ (24-etil-colesta-22E-en-3 β -ol - estigmastanol), $29\Delta^5$ (24-etil-colest-5-en-3 β -ol - sitosterol), $29\Delta^0$ (24-etil-colest-3 β -ol - sitostanol);

(C₃₀) $30\Delta^{22E}$ (4 α ,23,24-trimetil-colesta-22E-en-3 β -ol - dinosterol).

Coprostanol e epicoprostanol, por serem epímeros, apresentam a mesma abreviação ($27\Delta^0$).

Neste trabalho, optou-se pela utilização da nomenclatura usual, visto que foi esse tipo de denominação que apareceu com maior ocorrência nos trabalhos consultados.

1.2. Estudos de geoquímica dos esteróis no ambiente marinho da Antártica

A região Antártica pode ser considerada um dos ambientes mais preservados do mundo, porém vem recebendo influência direta das atividades humanas desde a década de 50, quando estações de pesquisa começaram a ser instaladas, seguidos pelas atividades de turismo que se intensificam a cada ano (SPENNEMANN, 2007).

São poucos os estudos envolvendo a distribuição de esteroides no ambiente antártico, em função da dificuldade de deslocamento de pesquisadores e realização de coletas. Aqueles que foram realizados até hoje, utilizam os esteroides principalmente como uma ferramenta no diagnóstico da poluição fecal em áreas no entorno das estações de pesquisa (p.e. VENKATESAN & MIRSADEGHI, 1992; MARTINS *et al.*, 2002; 2005; GREEN & NICHOLS, 1995). Porém em se tratando de

aspectos geoquímicos da contribuição biogênica de esteróis na Baía do Almirantado, as informações ainda são limitadas.

As áreas escolhidas para o desenvolvimento deste trabalho são as Enseadas Ezcurra e Mackelar, dentro da Baía do Almirantado. Apesar de haver estações de pesquisa localizadas nestas regiões, não existe a introdução de matéria orgânica de origem fecal (MARTINS *et al.*, 2002), diferentemente do que ocorre na Enseada Martel, onde o descarte de esgoto tratado por parte da estação brasileira Comandante Ferraz pode contribuir por alterar a distribuição natural destes compostos nos sedimentos (MONTONE *et al.*, 2010).

Ainda, até o presente momento, os estudos envolvendo a distribuição dos esteroides em sedimentos marinhos da Antártica enfatizaram apenas a camada superficial e um número pequeno de compostos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Estudar a distribuição espaço-temporal de diferentes esteróis como indicadores de origem, variações no aporte, preservação e degradação da matéria orgânica em colunas sedimentares das enseadas Mackellar e Ezcurra da Baía do Almirantado, Antártica.

2.2. Objetivos específicos

- Determinar a concentração de diferentes esteroides, a fim de elucidar as principais fontes marinhas da matéria orgânica sedimentar;
- Analisar as concentrações de esteróis fecais e suas razões específicas, com o intuito de verificar possíveis introduções de origem antrópica;
- Associar a variação na coluna sedimentar com as características específicas de cada local (tais como área livre de influencia antrópica, características dos sedimentos, proximidade com estações de pesquisa e abrigos) a fim de justificar essas variações;
- Verificar as condições favoráveis ou não a transformações da matéria orgânica através de razões envolvendo diferentes esteróis biogênicos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Área de Estudo

A área estudada é a Baía do Almirantado, localizada na Ilha Rei George, Arquipélago Shetland do Sul, Península Antártica (Figura 1).

Aproximadamente 94% da Ilha Rei George é coberta por gelo e em função da sua posição (62°S), está em uma zona de vento oeste subantártico. O clima é caracterizado por sucessivas passagens de ciclones de leste (sistemas de baixa pressão), os quais transportam ar relativamente úmido e quente para a costa, causando ventos fortes e tempestades (BINTANJA, 1995).

A Baía do Almirantado é a maior baía do Arquipélago das Shetlands do Sul, com uma área total de 131 km². Classificada como um *fjord*, a Baía do Almirantado apresenta uma linha de costa com diversas reentrâncias que se estendem por 83,4 km e se ramifica em enseadas (RAKUSA-SUSZCZEWSKI, 1995).

O perfil de fundo é variável, alternando quedas e elevações progressivas, com uma microplataforma de profundidades que alcançam algumas dezenas de metros, uma parte central com uma configuração plana e profundidade máxima de 530 metros. Essas irregularidades, principalmente na entrada das enseadas, podem levar ao aparecimento de redemoinhos de influxo do Estreito de Bransfield, ocasionando ressurgências localizadas (BLACHOWIAK-SAMOLYK & ANGEL, 2007). O fundo oceânico da Baía apresenta sedimentos grossos predominantes da costa, porém os sedimentos se misturam a lama e areia à medida que a profundidade aumenta (NONATO *et al.*, 2000).

Ao norte da baía existem três ramificações: Enseada Ezcurra a sudoeste; Enseada Mackellar a norte; e Enseada Martel a nordeste (RAKUSA-SUSZCZEWSKI, 1980). Na Enseada Ezcurra, as profundidades máximas atingem 270 metros a leste e 80 metros a oeste e na parte central, a leste da Ilha Dufayel, a profundidade sofre uma abrupta redução para 75 metros. Durante ventos predominantemente de oeste as águas do Estreito de Bransfield entram por essa enseada e ressurgem ao encontrar elevações de fundo, aumentando a concentração de nutrientes e

salinidade e diminuindo a temperatura. As Enseadas Martel e Mackelar exibem profundidades variáveis e por processos erosivos e de acumulação glacial, o fundo vem sofrendo fortes alterações (RAKUSA-SUSZCZEWSKI, 1980).

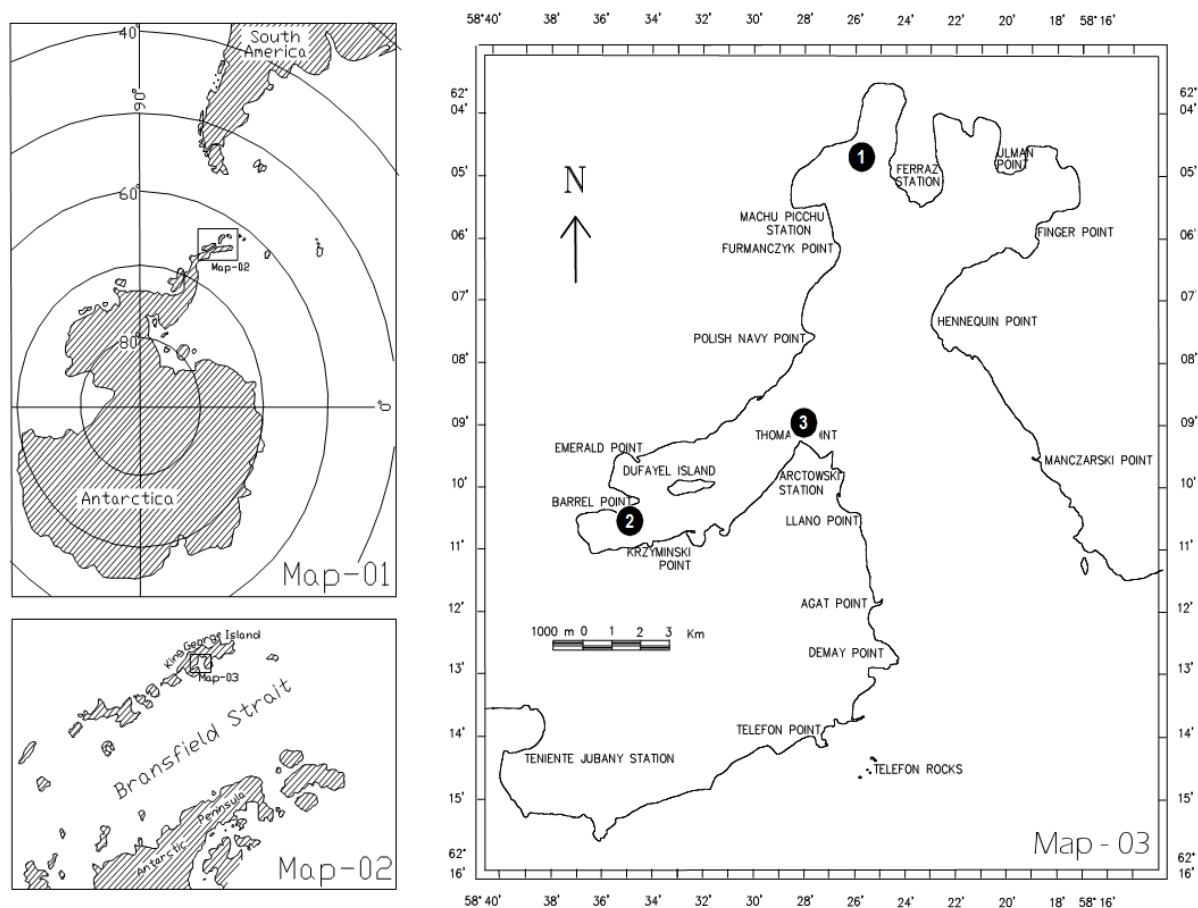


FIGURA 1 - ÁREA DE ESTUDO: MAPA 1 - CONTINENTE ANTÁRTICO; MAPA 2 - PENÍNSULA ANTÁRTICA E ARQUIPÉLAGO DAS ILHAS SHETLANDS DO SUL; MAPA 3 - BAÍA DO ALMIRANTADO E LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRADOS – (1) REFÚGIO II; (2) PONTA BARREL E (3) PONTA THOMAS
 FONTE: adaptado de Martins (2001)

Em cada enseada da Baía do Almirantado, há uma estação, a citar: na Enseada Martel encontra-se a Estação Antártica Brasileira Comandante Ferraz (EACF). A estação peruana Machu Picchu localiza-se na Enseada Mackelar e na Enseada Ezcurra está a estação polonesa Henryk Arctowski.

A hidrologia e hidrodinâmica na Baía do Almirantado são influenciadas pela troca de águas com o Estreito de Bransfield, aporte de água doce do continente e processos locais associados à *fjords* (RAKUSA-SUSZCZEWSKI, 1995). Através da análise de movimento de icebergs constatou-se que as correntes do Estreito de Bransfield são irregulares e as trocas de água entre a Baía do Almirantado e o

estreito se dão em grande parte em função da ação das marés (MADEJSKI & RAKUSA-SUSZCZEWSKI, 1990). Essas águas entram através de uma ampla abertura ao sul, movendo-se a noroeste e retornam ao Estreito pelo lado leste da baía (RAKUSA-SUSZCZEWSKI, 1995).

Embora a circulação se dê principalmente pelas marés, sua variação máxima é de 2,5 cm e ventos superiores a 4 m.s^{-1} apresentam maior influência sobre os 30 primeiros metros que a ação das marés, e fazem com que os 100 primeiros metros da coluna d'água sejam renovados a cada 1-2 semanas (PRUSZAK, 1980).

Entretanto, verifica-se a constante presença de rajadas, podendo variar de 15 a 49 m s^{-1} . Essas rajadas atuam como importante meio de transporte de material intemperizado, ajudando também a moldar as feições geológicas das poucas áreas livres de gelo (SETZER *et al.*, 2004).

Segundo Lipski (1987), a temperatura da água da baía varia, em média, entre $-1,8$ e $1,8^{\circ}\text{C}$ e apresenta salinidade média anual de 34, resultados estes confirmados por Brandini & Rebello (1994). Amostragens com leituras de disco de Secchi variaram entre 2,5 e 10,5 m de acordo com o campo de vento, indicando que essas águas sofrem intensas misturas na superfície. Em função dessa turbulência, termoclinas e haloclinas são raras na região, sendo observadas apenas em profundidades máximas de 10 m após curtos períodos de condições meteorológicas estáveis, entretanto nesses períodos a zona eufótica pode atingir até 30 m (BRANDINI & REBELLO, 1994). O leito de macroalgas atinge profundidades entre 70 a 90 m e seus detritos cobrem cerca de 30% do fundo (FREIRE *et al.*, 2006).

A constante deposição de guano fresco e o a presença de pinguins inibe o aparecimento de vegetação em colônias ativas, tornando os solos cobertos por guano, ricos em apatitas e detritos de aves (ossos, penas e cascas de ovos) (TATUR *et al.*, 1997). Porém em áreas adjacentes as colônias, a concentração de nutrientes é moderada possibilitando o surgimento de uma vegetação diversificada, bem como em colônias abandonadas (TATUR *et al.*, 1997; SIMAS *et al.*, 2008).

Esse crescimento é favorecido pela presença de altas concentrações de P e N em solos ornitogênicos (SIMAS *et al.*, 2007). Em especial, musgos e líquens são as espécies dominantes no ambiente terrestre antártico (EDWARDS *et al.*, 2003). Isso porque o clima muito severo da região é desfavorável à existência de plantas superiores arbóreas (CAMPBELL & CLARIDGE, 1988).

A origem dos solos ornitogênicos ocorre através da interação entre o substrato mineral e a mineralização de detritos de aves. Os altos valores de C caracterizam esses solos como importantes sumidouros desse elemento em ecossistemas terrestres na Antártica, além de atuarem como reservas de P, uma vez que cristais de Al e fosfatos de Fe permanecem nos solos mesmo depois de abandonados pelos pinguins (SIMAS *et al.*, 2007; SCHAEFER *et al.*, 2004).

Na Baía de Almirantado, esses depósitos estão restritos a Enseada Ezcurra e regiões das costas leste e oeste na entrada da baía, onde colônias de aves estão estabelecidas em Ponta Thomas, Llano Point, Demay Point e Chabrier Rock. Entretanto, devido aos modelos de circulação da região, estas contribuições são sistematicamente distribuídas ao longo da Baía do Almirantado.

Um importante fator de trocas na interface entre ecossistemas terrestres e marinhos é a água de degelo, que ao passar pelos solos, sedimentos e fragmentos de rochas, sofre um enriquecimento de elementos químicos, que alcançam o ambiente marinho (COSTA *et al.*, 2004).

3.2. Amostragens

Os testemunhos foram coletados durante a Operação Antártica XXV (dezembro/2006 e janeiro/2007). Os pontos de coletas foram realizados nos seguintes pontos (Figura 1, página 24):

(a) Enseada Mackellar, coletado a aproximadamente 20 metros de profundidade:

1. Refúgio II (62°04,771'S, 058°25,647'W). Situa-se em frente ao módulo de abrigo da estação brasileira na margem oposta à estação peruana Machu Picchu.

(b) Enseada Ezcurra, coletados a aproximadamente 30 metros de profundidade:

2. Ponta Barrel (62°10,274'S, 058°35,504'W). Posicionado na porção mais interior da Enseada Ezcurra, esse ponto constitui o local mais distante de qualquer atividade antrópica, atuando como suposto ponto de referência deste trabalho.

3. Ponta Thomas (62°09,024'S, 058°28.284'W). Localizado em frente aos tanques da estação polonesa Henryk Arctowski.

Os testemunhos foram coletados utilizando-se um amostrador do tipo

boxcorer com capacidade para coletar um pacote sedimentar de até 50 cm. Tubos de PVC e alumínio, com diâmetro de 75 mm, foram introduzidos na caixa do amostrador. Os sedimentos amostrados, cerca de 20 cm de comprimento em cada testemunho, foi então seccionado em parcelas a cada 1 cm, totalizando aproximadamente 40 amostras. Em seguida foram armazenadas em bandejas de alumínio, devidamente identificadas e congeladas até posterior análise.

3.3. Método Analítico

3.3.1. Análises Laboratoriais

Toda a vidraria utilizada foi previamente lavada, ficando emersa em detergente alcalino (Extran[®] Merck) por no mínimo 12 horas e após secagem, o material foi calcinado, em mufla a 450°C por 4 horas.

Foram utilizados solventes (etanol *n*-hexano– J.T. Baker[®]) e reagentes inorgânicos (alumina (Al₂O₃ – Merck[®]) e sulfato de sódio (Na₂SO₄ – J.T. Baker[®]) com alto grau de pureza. Após a calcinação, os reagentes inorgânicos foram armazenados em dissecador sob vácuo até o uso.

A alumina (Al₂O₃) utilizada nas colunas cromatográficas foi desativada com 5% de água destilada extraída 5 vezes com *n*-hexano. O cobre utilizado para eliminação de possíveis interferências causadas por enxofre foi tratado com solução de ácido clorídrico (HCl 2 mol L⁻¹), enxaguados com água destilada e, por fim, emersos em etanol.

As amostras previamente seccionadas foram liofilizadas no Laboratório de Química Orgânica Marinha do IOUSP. As mesmas foram maceradas utilizando almofariz e pistilo, sendo mantidas em frascos de vidros limpos e devidamente identificados, até o momento das análises em laboratório.

3.3.2. Procedimento analítico

O método analítico utilizado para a determinação dos esteróis em sedimentos está descrito em Kawakami & Montone (2002). Neste trabalho o etanol foi empregado como solvente por apresentar menor toxicidade, custo e boa porcentagem de recuperação dos padrões em comparação a outros solventes frequentemente utilizados (MARTINS, 2001).

Para a análise de cada amostra, utilizou-se 20g de sedimento seco extraído por 8 horas em Soxhlet, com 75 mL de etanol (Álcool Eílico Desnaturalizado 40B, com 0,1% de água - J.T. Baker[®]) e cobre. Para cada amostra foi adicionado 100 µL de 5α-colestano, utilizado como padrão *surrogate*. Após essa etapa, o extrato foi concentrado até 2 mL num evaporador rotativo a vácuo, e 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. A fração resultante foi novamente concentrada a aproximadamente 2mL, em evaporador rotativo a vácuo e o volume obtido transferido para frascos afunilados com tampas esmerilhadas, onde foi evaporado com nitrogênio até a secura. Adicionou-se 40µL do reagente N,O-bis(trimetil-silil-trifluor-acetamida)/trimetil-cloro-silano (BSTFA/TMCS – 99:1) para reação de derivação.

A derivação ocorreu durante 90 minutos à temperatura constante de 65°C em banho-maria. O excesso de reagente foi evaporado com nitrogênio e o sólido resultante, dissolvido em cerca de 0,5 mL de n-hexano, sendo transferido para ampolas de 1 mL, previamente calibradas. Essa etapa é necessária, uma vez que os esteróis possuem baixa volatilidade e elevado peso molecular, o que dificulta a análise por cromatografia gasosa. Essa reação consiste na conversão dos esteróis a ésteres trimetil-silícicos através da substituição do hidrogênio da hidroxila (-OH) da posição 3 dos esteróis do grupo trimetil-silícico (-Si(CH₃)₃) do reagente utilizado, tornando esses compostos mais voláteis (KAWAKAMI & MONTONE, 2002).

O processamento, extração e *clean-up* das amostras foram realizados no Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha do CEM/UFPR. . As análises cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Química Orgânica Marinha do IOUSP.

3.3.3. 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 Agilent 6890, 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 .

Para a identificação dos compostos, soluções de massas diferentes, mas conhecidas, contendo a maioria dos esteroides que se pretendiam determinar (coprostanol, epicoprostanol, coprostanona, colesterol, colestanol, campesterol, estigmasterol, e sitosterol, com concentração de 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; e 30,0 $\text{ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$), foram injetadas sob as mesmas condições das demais amostras. Essas soluções são chamadas de padrões externos e constituem a curva de calibração.

Os picos identificados no GC-FID foram integrados por um sistema de aquisição de dados (HP Chemstation 3365), determinando o fator de resposta de cada composto em relação ao padrão *surrogate*. O cromatograma das amostras foi comparado com o dos padrões externos e os tempos de retenção similares foram considerados como sendo os mesmos compostos.

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

Aliado a esta técnica de identificação, assume-se que por serem quimicamente semelhantes é possível prever que o comportamento destes compostos ao longo de todo procedimento analítico seja semelhante ao respectivo esterol avaliado, possibilitando quantificá-los (MARTINS, 2006).

As condições de operacionais no momento da injeção das amostras são apresentadas na Figura 2, assim como o programa de aquecimento.

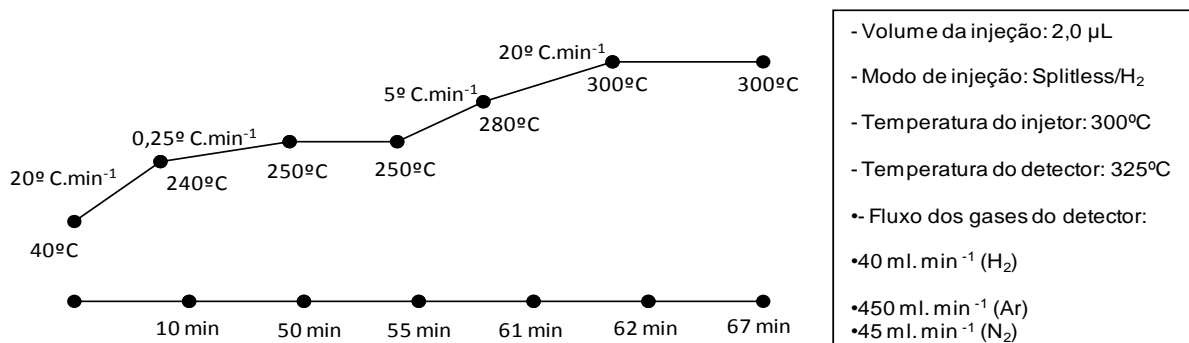


FIGURA 2 - CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS VIGENTES DURANTE A INJEÇÃO DAS AMOSTRAS NO GC-FID

3.3.4. Avaliação do Método Analítico

O método analítico empregado foi avaliado segundo os seguintes critérios de controle e qualidade.

a) Recuperação do padrão surrogate: é uma forma de controle na qual é possível estimar perdas ou ganhos durante o procedimento analítico, relacionando a quantidade de padrão adicionado no início com a quantidade obtida ao término do processo (IUPAC, 2002).

b) Recuperação de padrões externos: o objetivo da avaliação da recuperação em função da adição de padrões externos é verificar o comportamento dos compostos que se pretende analisar nas matrizes sulfato de sódio (Na₂SO₄) e sedimentos, durante o processo de extração, *clean-up* e cromatografia.

A diferença entre a concentração dos compostos no branco adicionado e o valor do respectivo branco de extração, e a diferença entre o valor de concentração dos compostos da amostra adicionada e os sedimentos (sem adição de padrões externos – amostra real) deve corresponder à quantidade de padrões externos adicionados no início do processo (IUPAC, 2002).

c) Branco de extração: No total foram realizadas 5 amostras de branco ao longo das extrações. O branco é constituído apenas pelo sulfato de sódio, para verificação de interferência dos reagentes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram detectados 16 esteroides (1 cetona e 15 esteróis), ao longo dos três testemunhos, sugerindo a ocorrência de mais de uma fonte específica para a matéria orgânica.

4.1. Avaliação do Método Analítico

No presente trabalho a faixa adotada para a recuperação do padrão *surrogate* foi de 10 a 140%, das 41 amostras analisadas para os 3 testemunhos (incluindo o sedimentos adicionado) 80% apresentaram valores de recuperação entre 50 e 130%, e média de $94,2 \pm 16\%$. Na recuperação dos brancos de extração (incluindo branco adicionado), das 7 amostras analisadas, nenhuma apresentou valores abaixo ou acima dos estabelecidos, sendo a média igual a $94,2 \pm 19,8\%$.

Para a recuperação do padrão externo analisaram-se 2 brancos e 2 sedimentos adicionados, os valores médios da recuperação dos compostos nos brancos ficou entre $30,4 \pm 21,6$ e $118,9 \pm 9,0\%$ e para os sedimentos variaram de $54,2 \pm 24,2$ a $99,1 \pm 19,1\%$. Com exceção da coprostanona, no branco, todos os compostos apresentaram valores dentro da faixa de valores aceitável (40 – 150%), garantindo a confiabilidade dos dados.

As 5 amostras de branco de extração identificadas como 18/02, 30/03, 01/04, 10/04 e 14/04, apresentaram algumas interferências, e essas foram descontadas das amostras as quais os brancos estão relacionados. O dehidrocolesterol foi identificado em todos os brancos (com concentrações de 0,11; 0,01; 0,04; 0,03 e $0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$) e o colesterol esteve presente nos brancos 30/03, 01/04 e 10/04 ($0,02$; $0,01$ e $0,06 \mu\text{g.g}^{-1}$). Nos brancos 01/04 e 10/04, além dos compostos citados, observou-se a presença do brassicasterol ($0,03$ e $0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$), enquanto o brassicastanol foi identificado apenas no branco 14/04 ($0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$). Vale citar que o limite de detecção estabelecido neste estudo foi $0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$.

4.2. Concentrações absolutas dos esteróis biogênicos

Os valores de concentrações absolutas de esteróis específicos, tais como brassicasterol e dinosterol, auxiliam na avaliação das fontes de matéria orgânica e na comparação entre a produtividade de cada local (VOLKMAN, 1986).

Nos testemunhos amostrados, as concentrações totais mais elevadas ocorreram em Refúgio II, que variaram de $0,95 \mu\text{g.g}^{-1}$ (em 12-13 cm) a $16,06 \mu\text{g.g}^{-1}$ (em 0-1 cm), sugerindo que nessa área exista um maior aporte de matéria orgânica para os sedimentos, quando comparados com os demais locais. Isso pode ser justificado em função de sua granulometria, que segundo Berbel (2008) tem 89,6% de sedimentos finos (silte e argila), enquanto Ponta Barrel apresenta 77,8% e Ponta Thomas 34,4%. Essa hipótese é suportada por Jen & Chen (1995) que apontam para o efeito do tamanho do grão, afirmando que um enriquecimento aconteceria em sedimentos mais finos. Os menores valores de concentrações totais foram encontrados em Ponta Barrel, que se localiza no interior da enseada Ezcurra e estiveram entre $1,26 \mu\text{g.g}^{-1}$ (em 14-16 cm) e $4,30 \mu\text{g.g}^{-1}$ (em 7-8 cm). Os valores totais em Ponta Barrel foram muito próximos aos encontrados em Ponta Thomas onde as concentrações variaram de $1,70 \mu\text{g.g}^{-1}$ (em 5-6 cm) a $4,93 \mu\text{g.g}^{-1}$ (em 2-3 cm).

4.2.1. Enseada Mackellar

As maiores concentrações encontradas no testemunho de Refúgio II (Tabela 1) foram do colesterol, variando de $0,21 \mu\text{g.g}^{-1}$ (12-13 cm) a $3,87 \mu\text{g.g}^{-1}$ (0-1 cm), uma vez que esse composto está presente em fezes de diversos organismos marinhos da Antártica, tais como pinguins, baleias, elefantes marinhos, e também no zooplâncton propriamente dito (VOLKMAN *et al.* 1998; RONTANI *et al.*, 2004). O campesterol também ocorreu em elevadas concentrações, variando de $0,11 \mu\text{g.g}^{-1}$ (12-13 cm) a $3,78 \mu\text{g.g}^{-1}$ (8-9 cm), consequência de uma forte contribuição de cianobactérias, primnesiofitas, algas verdes e musgos (VOLKMAN *et al.*, 1998;

SHERWIN *et al.*, 1993). Tal resultado também foi verificado por Wisnieski (2009) na mesma baía, na Enseada Martel, próximo a Botany Point, local mais distante da introdução antrópica entre os pontos estudados nesse trabalho. Essas informações sugerem que as fontes tanto do campesterol, quanto do colesterol sejam as principais contribuintes da matéria orgânica sedimentar nesse local.

O deidrocolesterol e brassicasterol também apresentaram contribuições importantes, embora seus valores de concentrações tenham sido menores do que os anteriormente citados. A presença destes esteróis sugere um aporte de matéria orgânica vinda de fitoplâncton e diatomáceas, além de corroborar com a introdução oriunda de zooplâncton e primnesiofitas (VOLKMAN, 1986; BARRETT *et al.*, 1995; RONTANI *et al.*, 2004).

Contribuições de estigmasterol, sitosterol e dinosterol foram observadas ao longo de todo o perfil, sugerindo que exista um menor, porém constante aporte de matéria orgânica proveniente de macroalgas e dinoflagelados, além de reforçar as contribuições citadas anteriormente (VOLKMAN, 1986; VOLKMAN *et al.*, 1993, 1998).

TABELA 1 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS AO LONGO DO TESTEMUNHO DE REFÚGIO II

NOTA: < LD: abaixo do limite de detecção do método (< 0,01 µg.g⁻¹)

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	6-7	8-9	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15
Dehidrocolesterol	1,19	0,66	0,50	0,43	1,65	0,81	0,61	0,66	0,29	0,11	0,48	0,37
Dehidrocolestanol	0,01	0,11	0,02	0,01	< LD	0,10	0,09	0,02	0,03	< LD	0,02	< LD
Colesterol	3,87	2,00	1,35	1,18	0,35	1,07	2,08	1,38	0,73	0,21	0,41	0,55
Colestanol	0,39	0,14	0,24	0,18	0,03	0,02	0,71	0,33	0,29	0,07	0,11	0,16
Brassicasterol	1,51	2,59	1,15	1,05	0,94	0,85	0,36	0,12	0,12	0,03	0,03	0,04
Brassicastanol	1,28	1,21	0,66	0,69	1,77	1,66	0,18	0,08	0,04	0,01	0,01	0,01
Campesterol	2,10	2,53	2,19	2,08	0,81	2,06	3,78	0,73	0,61	0,11	0,14	0,16
Campestanol	0,29	0,21	0,18	0,14	0,12	0,20	0,36	0,11	0,12	0,03	0,05	0,04
Estigmasterol	0,16	0,17	0,11	0,11	0,11	0,16	0,42	0,29	0,21	0,07	0,19	0,18
Estigmastanol	0,17	0,50	0,27	0,25	0,57	0,14	0,16	0,21	0,12	0,03	0,21	0,08
Sitosterol	0,21	0,30	0,28	0,17	0,33	0,23	0,83	0,40	0,33	0,09	0,15	0,27
Sitostanol	0,03	0,08	0,19	0,05	0,02	0,05	0,30	0,13	0,10	0,03	0,08	0,11
Dinosterol	0,21	0,02	0,03	0,01	0,03	0,08	0,43	0,14	0,20	0,02	0,05	0,06

4.2.2. Enseada Ezcurra

O colesterol foi o composto mais abundante no testemunho de Ponta Thomas (Tabela 2), variando entre $0,32 \mu\text{g.g}^{-1}$ (5-6 cm) e $1,80 \mu\text{g.g}^{-1}$ (4-5 cm), assim como ocorreu em Refúgio II representando a importante contribuição proveniente de pinguins, baleias, elefantes marinhos e zooplâncton. Os demais compostos apresentaram valores similares entre si e sugerem contribuições importantes de fito e zooplâncton, tais como cianobactérias, primnesiofitas, diatomáceas e macroalgas e musgos (VOLKMAN, 1986; SHERWIN *et al.*, 1993; VOLKMAN *et al.*, 1993; BARRETT *et al.*, 1995; RONTANI *et al.*, 2004).

TABELA 2 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS AO LONGO DO TESTEMUNHO DE PONTA THOMAS

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	7-8	8-9	9-10	10-11
Dehidrocolesterol	0,19	0,19	0,38	0,18	0,23	0,12	0,19	0,19	0,24	0,20
Dehidrocolestanol	0,07	0,04	0,09	0,05	0,05	0,04	0,06	0,05	0,03	0,05
Colesterol	1,25	1,10	1,37	0,93	1,80	0,32	0,64	0,64	0,33	0,45
Colestanol	0,20	0,18	0,34	0,26	0,20	0,14	0,18	0,19	0,15	0,16
Brassicasterol	0,25	0,13	0,20	0,21	0,20	0,10	0,13	0,15	0,07	0,13
Brassicastanol	0,10	0,07	0,19	0,12	0,11	0,07	0,10	0,11	0,09	0,11
Campesterol	0,09	0,08	0,11	0,10	0,17	0,05	0,11	0,10	0,06	0,09
Campestanol	0,17	0,15	0,10	0,10	0,14	0,04	0,08	0,08	0,06	0,10
Estigmasterol	0,11	0,10	0,20	0,14	0,17	0,10	0,14	0,16	0,16	0,16
Estigmastanol	0,13	0,07	0,13	0,10	0,09	0,05	0,07	0,07	0,04	0,10
Sitosterol	0,36	0,42	0,50	0,44	0,60	0,26	0,40	0,39	0,26	0,37
Sitostanol	0,10	0,12	0,22	0,17	0,18	0,11	0,15	0,16	0,17	0,17
Dinosterol	0,14	0,13	0,26	0,20	0,19	0,14	0,25	0,24	0,17	0,23

Assim como nos testemunhos anteriores, o colesterol foi o esteroide mais abundante nas amostras estudadas em Ponta Barrel (Tabela 3), com concentrações variando de $0,23 \mu\text{g.g}^{-1}$ (em 14-16 cm) a $1,65 \mu\text{g.g}^{-1}$ (em 10-11 cm). Como mencionado anteriormente, as maiores concentrações desse composto se devem a sua origem estar associada a pinguins, baleias e elefantes marinhos, assim como zooplâncton (VOLKMAN *et al.* 1998; RONTANI *et al.*, 2004).

Não houve uma grande diferenciação entre os valores dos demais compostos, o mesmo observado para Ponta Thomas, sugerindo importantes contribuições de dinoflagelados, macroalgas e diatomáceas, além de corroborar com a contribuição de zooplâncton, cianobactérias e primnesiofitas (SHERWIN *et al.*, 1993; BARRETT *et al.*, 1995; RONTANI *et al.*, 2004).

TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS AO LONGO DO TESTEMUNHO DE PONTA BARREL
 NOTA: < LD: abaixo do limite de detecção do método (< 0,01 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	10-11	11-12	12-13	13-14	14-16
Dehidrocolesterol	0,33	0,35	0,31	0,26	0,28	0,28	0,37	0,30	0,40	0,24	0,30	0,66	0,22
Dehidrocolestanol	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06	0,03	0,08	0,06	0,06	0,02	< LD	< LD	0,02
Colesterol	0,74	0,93	0,55	0,60	0,78	1,06	1,18	0,93	1,65	0,34	0,27	0,40	0,23
Colestanol	0,19	0,29	0,19	0,20	0,22	0,15	0,27	0,21	0,20	0,09	0,07	0,10	0,04
Brassicasterol	0,26	0,39	0,20	0,24	0,24	0,23	0,31	0,26	0,25	0,02	0,02	0,04	0,01
Brassicastanol	0,14	0,19	0,10	0,14	0,17	0,12	0,19	0,14	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Campesterol	0,23	0,28	0,17	0,29	0,25	0,20	0,27	0,22	0,30	0,19	0,16	0,15	0,03
Campestanol	0,10	0,16	0,12	0,11	0,10	0,10	0,16	0,15	0,12	0,09	0,07	0,08	0,06
Estigmasterol	0,23	0,32	0,24	0,27	0,24	0,22	0,29	0,25	0,25	0,22	0,22	0,28	0,15
Estigmastanol	0,10	0,13	0,11	0,12	0,09	0,08	0,12	0,12	0,08	0,11	0,14	0,23	0,10
Sitosterol	0,36	0,43	0,28	0,35	0,39	0,34	0,43	0,48	0,30	0,20	0,18	0,19	0,13
Sitostanol	0,18	0,18	0,16	0,19	0,18	0,16	0,23	0,20	0,17	0,11	0,12	0,07	0,09
Dinosterol	0,37	0,26	0,22	0,28	0,26	0,23	0,32	0,26	0,21	0,10	0,09	0,09	0,07

Embora a concentração dos esteróis estudados, nas duas enseadas, tenha sido variável em termos de concentração, todos apresentaram valores acima do limite de detecção, sugerindo que nesse ambiente existe uma diversidade de fontes de matéria orgânica para os sedimentos, típico de ambientes marinhos (VOLKMAN, 1986). Isso é válido especialmente por que os esteróis podem ser encontrados associados com material particulado em suspensão, sendo adsorvidos às partículas finas, e transportados para locais distantes da fonte, onde ocorram processos de sedimentação (MARTINS *et al.*, 2007; RONTANI *et al.*, 2009).

Para facilitar a visualização da distribuição vertical de cada um dos esteróis estudados em cada testemunho, perfis das concentrações individuais dos compostos foram plotados.

Nos perfis verticais de Refúgio II (Figura 3) os compostos campesterol e campestanol apresentaram valores praticamente constantes desde a base do testemunho até a seção 12-13 cm, enquanto deidrocolestanol, brassicasterol e brassicastanol tiveram valores abaixo do limite de detecção ($<0,01 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) dentro dessa mesma faixa de profundidade, exceção apenas do leve aumento na seção 13-14 cm para deidrocolestanol, o qual também é observado para estigmastanol.

Os valores de deidrocolesterol mostram uma tendência de aumento de concentração desde 12-13 cm até a seção 4-5 cm, em particular, um aporte de matéria orgânica associada a diatomáceas, fito e zooplâncton. Essa tendência também pode ser vista no perfil do brassicasterol, que apresenta um gradual aumento nas concentrações desde a seção 8-9 cm até o topo do testemunho, exceto na seção 1-2 cm, onde ocorre um pico de alta concentração. Como esse esterol está relacionado à presença de primnesiofitas e em especial *blooms* de diatomáceas, o aumento na seção próxima a superfície pode sugerir a ocorrência de um evento como esse. O homólogo saturado brassicastanol mostrou um perfil com um aumento até a seção 4-5 cm, onde é observado um máximo de concentração, possivelmente proveniente da transformação do brassicasterol. O perfil do estigmastanol mostrou um leve aumento nos valores de concentração entre as seções 12-13 e 10-11 cm.

Os demais compostos apresentaram uma tendência de aumento de concentração desde a seção 12-13 cm até 8-9 cm, exceto pela queda na seção 10-11 cm no perfil do dinosterol. O pico máximo encontrado nesses esteróis sugere que

nesse período tenha ocorrido um evento natural que propiciou um aumento no aporte de matéria orgânica no local. Mudanças na granulometria podem explicar essas variações, visto que os compostos tendem a se agregar mais facilmente em sedimentos mais finos (JENG & CHEN, 1995), bem como o aumento na produtividade, mudanças na circulação da Baía ou diminuição da taxa de sedimentação, favorecendo o acúmulo da matéria orgânica.

O colestanol, estigmastanol e sitosterol tiveram uma diminuição em suas concentrações na seção 6-7 cm, enquanto que para os demais compostos, essa variação só ocorreu na seção 4-5 cm, o que sugere uma diminuição no aporte de matéria orgânica nos períodos referentes a essas seções. A partir da seção 6-7 cm, o perfil do colestanol mostrou um aumento de concentração em direção ao topo, exceto pelo menor valor em 1-2 cm. Já os compostos dehidrocolesterol e brassicastanol apresentaram um aumento de concentração em direção ao topo do testemunho, após a queda acentuada na seção 3-4 cm. Essas variações sugerem a ocorrência de um evento que modificou o aporte de material proveniente de diatomáceas, fito e zooplâncton nesse período. Essa variação também foi observada para sitosterol, a partir da qual seus valores foram relativamente constantes.

Desde a seção 4-5 cm até o topo do testemunho, os compostos campesterol, estigmasterol e dinosterol tiveram concentrações praticamente constantes, com exceção do aumento nas seções 0-1 e 3-4 cm para campesterol e dinosterol, respectivamente. Como visto anteriormente, dehidrocolestanol, colesterol e campestanol apresentaram um aumento dos valores em direção ao topo. Porém, uma queda na seção 0-1 cm em dehidrocolestanol, também foi observada para o estigmastanol e sitostanol.

O perfil do estigmastanol apresentou dois máximos de concentração, marcados em 4-5 e 1-2 cm, sugerindo uma maior conversão do seu homólogo insaturado, possivelmente em função de uma maior disponibilidade desse composto no ambiente. O sitostanol apresentou valores quase constantes entre as seções 6-7 e 3-4 cm, entretanto, em 2-3 cm pode ser visto um máximo de concentração que sugere um aumento na conversão do seu homólogo insaturado.

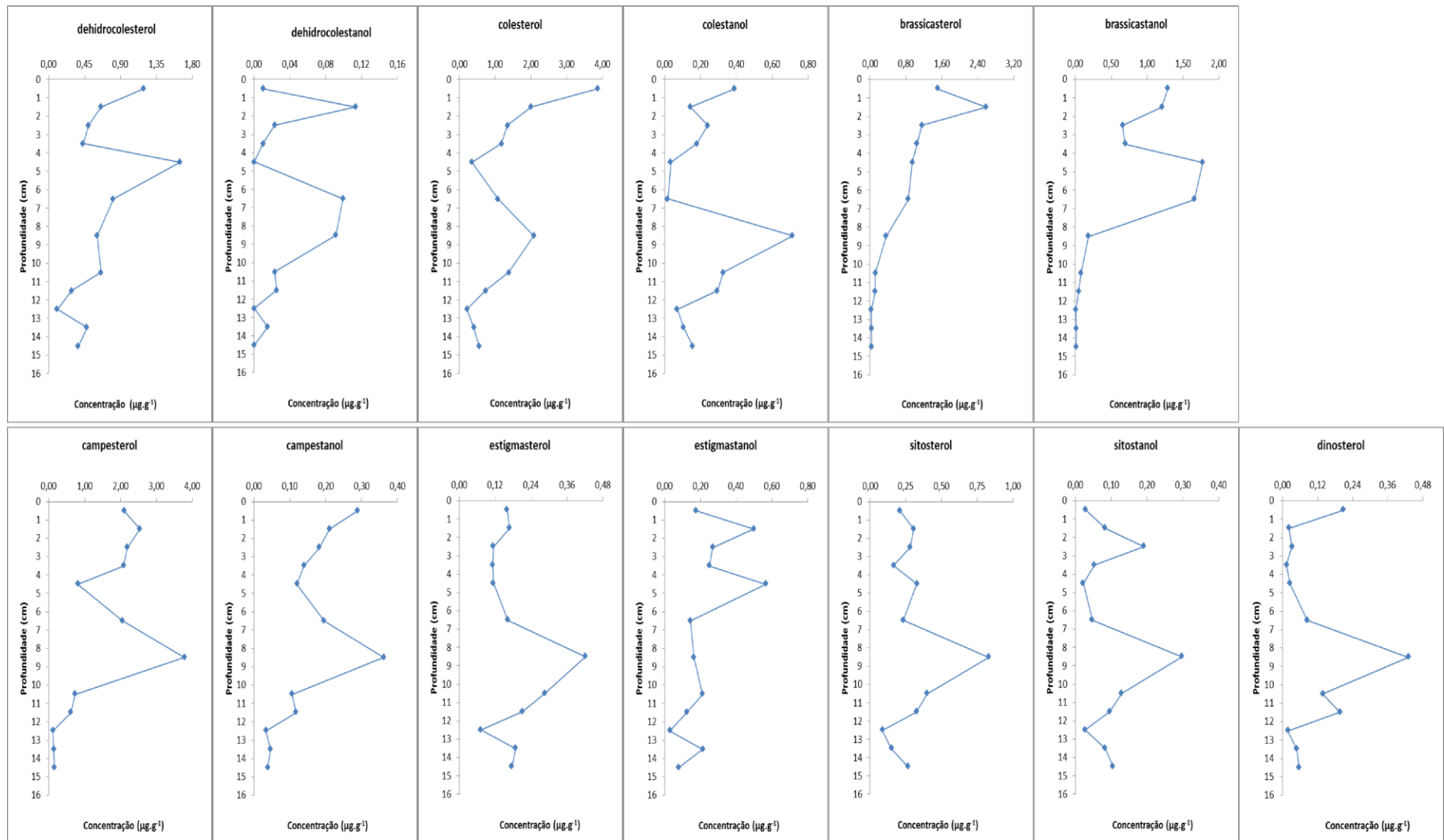


FIGURA 3 - PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS NO TESTEMUNHO COLETADO EM REFÚGIO II

NOTA: Os gráficos estão apresentados em escalas diferentes para que seja possível analisar as variações ocorridas em profundidades diferentes dentro de um mesmo perfil.

Os perfis verticais dos esteróis em Ponta Thomas (Figura 4) mostram valores praticamente constantes até a seção 7-8 cm, exceto pelo menor valor em 9-10 cm, verificada na maioria dos compostos, com exceção de dehidrocolesterol, estigmasterol e sitostanol. Essa variação pode ser resultado da baixa recuperação do padrão *surrogatenesta* amostra, refletindo em baixa recuperação dos compostos extraídos. Em todos os perfis, é possível observar uma diminuição dos valores de concentração na seção 5-6 cm, embora para o dehidrocolestanol essa variação tenha sido visualmente menor quando comparada aos demais. A ocorrência de eventos naturais capazes de alterar o aporte de matéria orgânica nesse período, tais como mudanças na circulação, granulometria, taxas de sedimentação e flutuações populacionais poderiam ser as causas dessas variações.

A partir da seção 5-6 cm em direção ao topo, o dehidrocolestanol apresentou valores de concentração relativamente constantes até 1-2 cm, exceto pelo acréscimo em 2-3 cm, sugerindo que a conversão do seu homólogo insaturado foi maior nesse período. Alguns perfis mostraram uma maior concentração entre 5-6 e 2-3 cm, tais como colestanol, brassicastanol, estigmastanol, sitostanol, dinosterol, dehidrocolesterol e estigmasterol. No perfil dos dois últimos esteróis listados, ocorre uma queda mais acentuada na seção 3-4 cm. Os demais esteróis apresentaram um máximo de concentração na seção 4-5 cm.

A partir de 4-5 cm, o colesterol e campesterol apresentaram diminuição de concentração até a seção 1-2 cm, enquanto que para o sitosterol, essa tendência se estendeu até o topo. O campestanol apresentou uma diminuição acentuada em 3-4 cm e um aumento de concentração desde a seção 2-3 cm até o topo, o mesmo verificado para o sitostanol. A diminuição dos valores de concentração na seção 1-2 cm pode ser observada em diversos compostos, tais como dehidrocolesterol, colestanol, brassicasterol, brassicastanol, estigmasterol e estigmastanol.

Os perfis de dehidrocolestanol, brassicasterol, brassicastanol e estigmastanol apresentaram uma diminuição nas concentrações na camada superficial. Essa variação pode ter ocorrido em função de essa matéria orgânica recém-depositada ainda estar sendo retrabalhada, visto que os esteróis insaturados podem ser gerados a partir desse retrabalhamento.

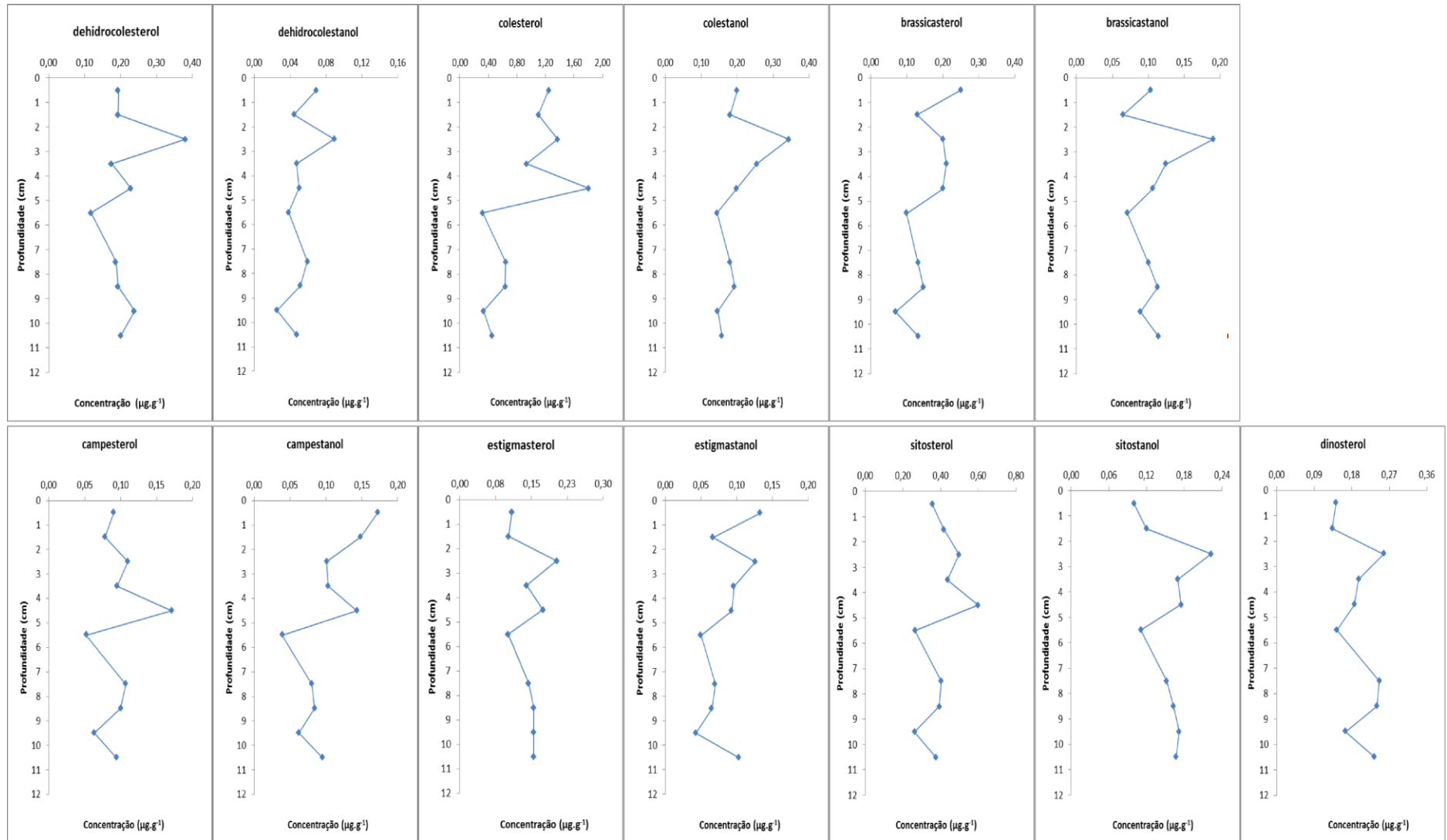


FIGURA 4 - PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS NO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA THOMAS

NOTA: Os gráficos estão apresentados em escalas diferentes para que seja possível analisar as variações ocorridas em profundidades diferentes dentro de um mesmo perfil.

Os perfis verticais do testemunho Ponta Barrel (Figura 5), mostram que os compostos estigmasterol e estigmastanol apresentaram um máximo de concentração na seção 12-13 cm, sugerindo um aumento no aporte de matéria orgânica associada a algas durante o período relacionado a esta camada. O alto valor de concentração encontrado para dehidrocolesterol nessa seção pode ser justificado por uma possível baixa conversão do homólogo insaturado, uma vez que o dehidrocolestanol teve valores abaixo do limite de detecção nesta seção, apesar do aumento de concentração até a seção 7-8 cm. O campestanol e sitostanol apresentaram tendência similar, com um aumento de concentração desde a base até a seção 7-8 cm, exceto pela diminuição em 13-14 cm para sitostanol. Para o campesterol, essa tendência de aumento se estende até a seção 10-11 cm.

O colesterol, colestanol, brassicasterol, sitosterol e dinosterol apresentaram valores praticamente constantes até a seção 11-12 cm, sendo que para o brassicasterol, as concentrações foram próximas ao limite de detecção. O mesmo ocorrendo para seu homólogo saturado, que não foi detectado até a seção 10-11 cm, em função da baixa conversão, ou da ausência de fontes para esses compostos. Os valores de concentração do estigmasterol foram praticamente constantes desde a seção 12-13 até 2-3 cm, com exceção do máximo em 7-8 cm, que também pode ser observado para brassicasterol, dehidrocolesterol e campesterol. Uma diminuição de concentração em 6-7 cm foi observada em todos os esteróis analisados, exceto para dehidrocolesterol, colesterol e brassicasterol.

O dehidrocolesterol apresentou uma diminuição da concentração em 11-12 cm e, após essa seção, foi possível observar um aumento de valores para dinosterol e sitosterol, que se estende até 7-8 e 8-9 cm, respectivamente. O perfil do estigmastanol teve uma diminuição dos valores entre a seção 12-13 e 10-11 cm e aumento até 7-8 cm, o qual também pode ser observado para brassicastanol e colesterol, sendo que neste último, o aumento ocorre até 2-3 cm.

A partir da seção 8-9 cm, o perfil do sitosterol apresenta um aumento até 2-3 cm, enquanto o campesterol teve essa mesma tendência entre as seções 6-7 e 4-5 cm, porém com uma diminuição de concentração em 3 cm. O brassicasterol apresentou valores praticamente constantes entre 10-11 e 2-3 cm, o mesmo ocorrendo a partir da seção 7-8 cm para campestanol, colestanol e brassicastanol. A partir da seção 5-6 cm, os compostos dehidrocolestanol, sitostanol e dinosterol

apresentaram valores constantes até o topo do testemunho, exceção apenas ao aumento de concentração do dinosterol na camada superficial. Os perfis de colesterol, brassicasterol, estigmasterol, e seus respectivos homólogos saturados, sitosterol e campesterol, também apresentaram um máximo de concentração próximo ao topo, na seção 1-2 cm.

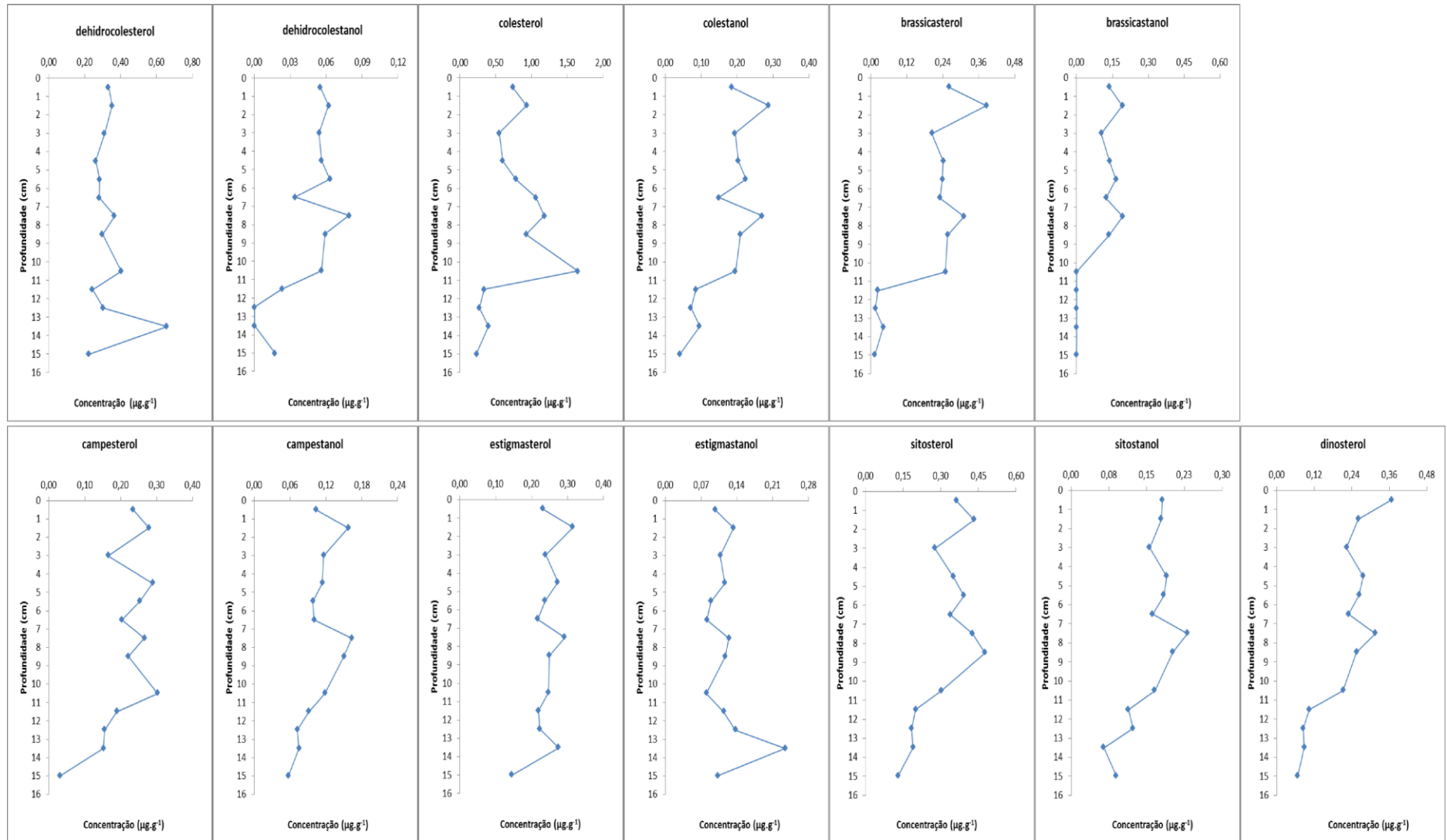


FIGURA 5 - PERFIL VERTICAL DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS NO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA BARREL

NOTA: Os gráficos estão apresentados em escalas diferentes para que seja possível analisar as variações ocorridas em profundidades diferentes dentro de um mesmo perfil.

As variações encontradas nas concentrações dos compostos ao longo de todos os testemunhos podem estar associadas a alterações no aporte de matéria orgânica de fontes específicas, o que pode ser resultado de eventos naturais capazes de alterar o ambiente em questão, tais como mudanças granulométricas, disponibilidade de nutrientes, ou ainda processos biogeoquímicos e biológicos, tais como degradação e bioturbação.

4.3. Concentrações absolutas de esteróis fecais

González-Oreja & Saiz-Salinas (1998) propuseram que concentrações de coprostanol inferiores a $0,10 \mu\text{g.g}^{-1}$ estariam associadas a fontes naturais (como fezes de mamíferos marinhos como focas e baleias), valores superiores a $0,50 \mu\text{g.g}^{-1}$ são classificados como sujeitos a introdução por esgoto. Valores intermediários necessitariam de uma confirmação com outros índices para uma definição mais precisa quanto à origem biogênica ou antropogênica. No entanto, segundo Martins *et al.*, (2007), a proximidade com uma fonte potencial seja suficiente para uma avaliação preliminar sobre contaminação por esgoto.

4.3.1. Enseada Mackelar

Os valores das concentrações dos esteróis fecais e da cetona coprostanona em Refúgio II estão contidos na tabela 4 enquanto seus perfis verticais são apresentados na figura 6. O coprostanol apresentou valores entre $0,01$ e $0,06 \mu\text{g.g}^{-1}$ e o epicoprostanol entre $0,01$ e $0,04 \mu\text{g.g}^{-1}$, valores abaixo dos $0,10 \mu\text{g.g}^{-1}$ estabelecido como limite, sugerindo assim uma introdução relacionada a mamíferos marinhos. Embora esse ponto localize-se próximo ao abrigo brasileiro e na margem oposta a uma estação de pesquisa, os resultados indicam que o esgoto humano não é descartado na enseada Mackelar (MARTINS *et al.*, 2002).

No geral, o perfil vertical do coprostanol apresentou um aumento de concentrações desde a base até a seção 8-9 cm, O valor máximo encontrado em 8-9 cm sugere que nesse período tenha ocorrido algum evento capaz de alterar o ambiente em questão, tal como diminuição da taxa de sedimentação, levando a uma quantidade maior de matéria orgânica aprisionada, ou mesmo um aumento no aporte de matéria orgânica associada a esse composto. Vale notar que outros esteróis também apresentaram um aumento de concentração nessa seção (Figura 4, página 38).

No perfil vertical do epicoprostanol, os valores apresentaram uma leve diminuição desde a base até a seção 12-13 cm, com um aumento de concentração dessa camada em direção ao topo, exceto nas seções 8-9, 3-4 e 1-2 cm, onde pode ser visto concentrações mais baixas. Essas variações podem estar associadas a um menor aporte de matéria orgânica associada a algumas espécies de baleias (VENKATESAN & SANTIAGO, 1989; VENKATESAN *et al.* 1986), ou aumento nas taxas de sedimentação, levando a um menor acúmulo, em função do menor tempo que essa camada ficou exposta.

A coprostanona apresentou concentrações baixas, porém com um gradual aumento desde a base em direção ao topo do testemunho, até a seção 3-4 cm. Nas seções mais próximas a superfície, as concentrações foram mais elevadas variando de 0,49 a 3,62 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em poucos centímetros. Ainda, na seção 10-11 cm observa-se um valor máximo de concentração, possivelmente ocasionado por um maior aporte de matéria orgânica, uma vez que esse aumento também é visível nos demais compostos analisados (Figura 3, página 42). O aumento dos valores de coprostanona em seções de topo sugerem um aporte recente oriundo de focas, elefantes marinhos e algumas espécies de baleias (VENKATESAN & SANTIAGO, 1989).

TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA NO TESTEMUNHO COLETADO EM REFUGIO II

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	6-7	8-9	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15
Coprostanol	0,04	0,05	0,03	0,04	0,04	0,05	0,06	0,05	0,03	0,01	0,03	0,03
Epicoprostanol	0,04	0,02	0,04	0,02	0,04	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02
Coprostanona	3,62	1,37	0,69	0,49	0,46	0,46	0,17	0,47	0,11	0,04	0,21	0,23

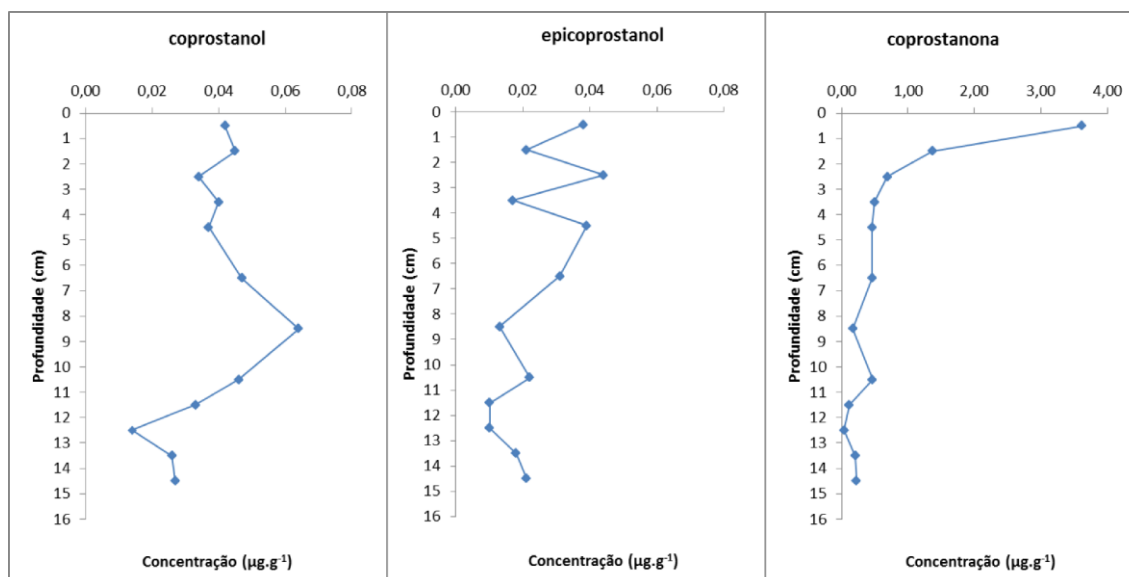


FIGURA 6 - PERFIS VERTICAIS DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECALIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (EM CM) NO TESTEMUNHO COLETADO EM REFUGIO II

NOTA: Os gráficos estão apresentados em escalas diferentes para que seja possível analisar as variações ocorridas em profundidades diferentes de um mesmo perfil.

A fim de acabar com qualquer ambiguidade entre as fontes naturais e antrópicas desses compostos, foram utilizadas razões envolvendo diferentes esteroides, para todos os pontos, e estas serão apresentadas posteriormente.

4.3.2. Enseada Ezcurra

Os valores das concentrações obtidas em Ponta Thomas para esteróis fecais e a cetona coprostanona estão na tabela 5 e seus perfis verticais apresentados na figura 7. O coprostanol e epicoprostanol estiveram entre 0,01 e 0,04 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 0,01 e 0,09 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. Assim como em Refúgio II, mesmo somando os valores máximos de cada esteroide fecal, esse é abaixo do limite adotado para a Baía do Almirantado como indicativo de aporte de esgotos humanos. Esses valores sugerem que, embora ocorram variações ao longo de todo o perfil, a introdução desses compostos é de origem natural, apesar da proximidade com atividades antrópicas, já que esse ponto está localizado em frente a tanques de combustíveis da estação polonesa.

Os três perfis apresentam certa similaridade, com concentrações

relativamente constantes até a seção 3-4 cm, representando a matéria orgânica imobilizada, exceção apenas em 9-10 cm para o coprostanol e coprostanona, onde se observa uma leve diminuição dos valores, e em 7-8 cm para epicoprostanol, onde ocorreu um discreto aumento. Os três compostos apresentaram um aumento dos valores em direção ao topo, entretanto o aumento na seção 2-5 cm é mais evidente. Um aporte pontual e significativo, proveniente de fontes distintas poderia explicar esses aumentos ao longo do testemunho.

TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECALIS E DA CETONA COPROSTANONA NO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA THOMAS

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	7-8	8-9	9-10	10-11
Coprostanol	0,04	0,03	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
Epicoprostanol	0,04	0,02	0,09	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
Coprostanona	0,32	0,15	0,52	0,12	0,04	0,03	0,06	0,08	0,01	0,06

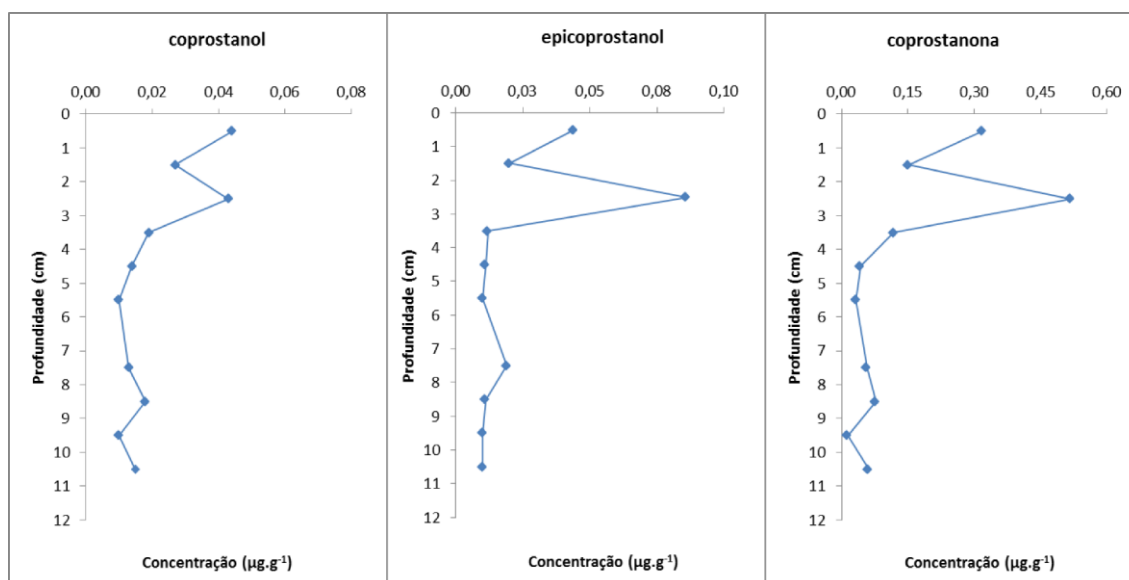


FIGURA 7 - PERFIS VERTICAIS DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECALIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (EM CM) NO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA THOMAS

NOTA: Os gráficos estão apresentados em escalas diferentes para que seja possível analisar as variações ocorridas em diferentes profundidades dentro de um mesmo perfil.

Assim como nos demais testemunhos, em Ponta Barrel as concentrações de coprostanol e epicoprostanol foram baixas e associadas a fontes naturais. As faixas de valores observadas para esses compostos estão entre 0,01 e 0,02 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 0,01 e 0,03 $\mu\text{g.g}^{-1}$, para o coprostanol e epicoprostanol, respectivamente. E a concentração

da cetona coprostanona variou entre 0,01 e 0,06 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Tabela 6 e Figura 8). O fato desse testemunho se situar longe de qualquer atividade antrópica e apresentar valores próximos aos encontrados em Refúgio II e Ponta Thomas corrobora a hipótese de que nestes pontos também não há introdução de esgotos.

Os três compostos apresentam valores relativamente constantes e próximos ao limite de detecção do método, desde a base até o topo do testemunho, o que não sugere a ocorrência de eventos naturais capazes de alterar a entrada de matéria orgânica para esses sedimentos. Exceto na secção 10-11 cm, da cetona coprostanona, onde se observa um valor máximo, sugerindo um aumento da matéria orgânica proveniente de focas e principalmente de elefantes marinhos. Essa variação também foi observada em alguns esteróis biogênicos (Figura 6, página 43).

É possível notar que as concentrações encontradas em Ponta Barrel, o qual é o ponto mais distante de qualquer atividade antrópica, poderia ser utilizado como local de referência, embora as estações de pesquisa nas duas enseadas estudadas não descartem seus esgotos dentro da baía (MARTINS *et al.*, 2002).

TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA NO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA BARREL

NOTA: < LD: abaixo do limite de detecção do método (< 0,01 $\mu\text{g.g}^{-1}$)

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	10-11	11-12	12-13	13-14	14-16
Coprostanol	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01
Epicoprostanol	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
Coprostanona	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD

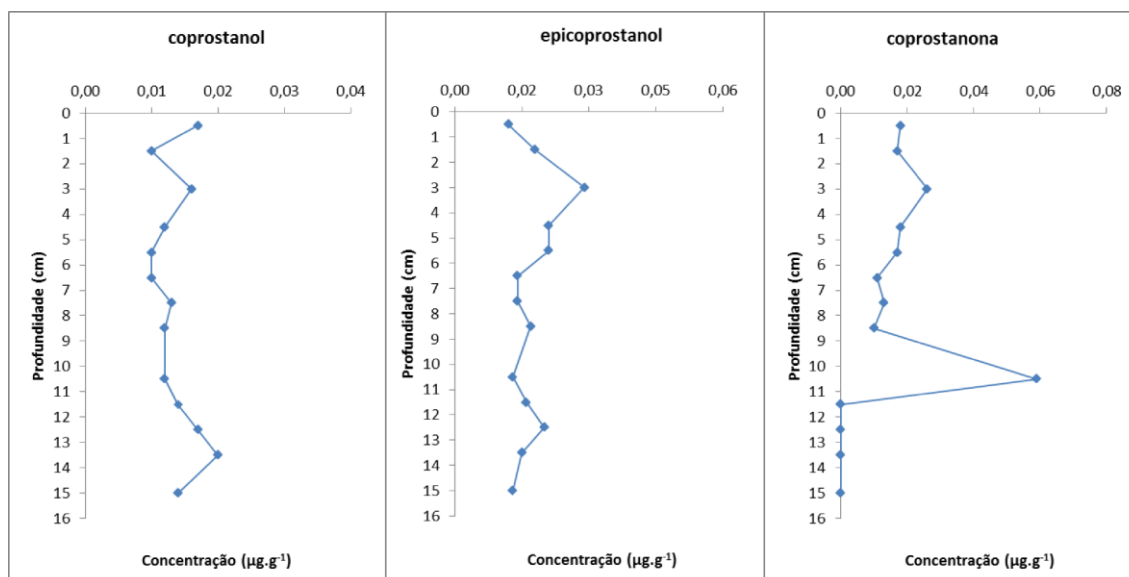


FIGURA 8 - PERFIS VERTICAIS DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS FECAIS E DA CETONA COPROSTANONA (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (EM CM) NO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA BARREL

NOTA: Os gráficos estão apresentados em escalas diferentes para que seja possível analisar as variações ocorridas nas diferentes profundidades dentro de um mesmo perfil.

4.4. Análise dos Componentes Principais (ACP) dos esteroides analisados

Com a finalidade de obter um único perfil que pudesse representar a distribuição vertical de todos os compostos analisados, uma análise estatística de ordenação, chamada Análise dos Componentes Principais (ACP), foi realizada, plotando a concentração de cada composto pelas seções dos testemunhos.

Assim, de acordo com as variações de concentração de determinado composto com determinada profundidade, grupos são formados, e ocasionalmente podem ter em comum algum fator que os predispõe a serem mais abundantes nas mesmas seções.

Para visualizar as tendências gerais da distribuição dos compostos ao longo dos testemunhos, um gráfico gerado a partir dos autovetores fornecidos pelo eixo 1 da ACP foi plotado. O resultado gerado permite uma melhor visualização da variação do aporte de matéria orgânica ao longo do tempo na região, considerando a contribuição dos diferentes esteroides.

4.4.1. Enseada Mackelar

A análise de ACP do testemunho Refúgio II (Figura 9) apresentou 71,7% dos dados sendo explicados pelos primeiros eixos.

Na análise do eixo 2 é possível observar que os compostos epicoprostanol (b), coprostanona (c), dehidrocolesterol (d) e brassicasterol (h) formaram um grupo, todos com valores próximos a 0,4, estando fortemente relacionados com a seção 4-5 cm, embora as seções 0-1, 1-2 e 6-7 também possam estar influenciando esta distribuição. Outra associação encontrada no eixo 2 é a do estigmastanol (m) com as seções 4-5 e 2-3 cm (mais fraca), enquanto a relação com as seções 1-2 e 6-7 cm seja mais forte.

A distribuição do colesterol (f) parece ser melhor explicada pelo eixo 2, onde há uma forte relação com as seções 1-2 e 6-7 cm.

No eixo 1, o composto que mais se difere dos demais é o dehidrocolestanol (e), cuja distribuição está relacionada prioritariamente com a seção 0-1 cm, e mais discretamente com as seções 1-2 e 10-11 cm, enquanto os demais compostos parecem não apresentar nenhuma relação forte com nenhuma seção, apenas fracamente com as seções 0-1 e 8-9 cm.

As seções próximas à base desse testemunho não se associaram positivamente com nenhum dos compostos, uma vez que as concentrações nessas profundidades foram baixas.

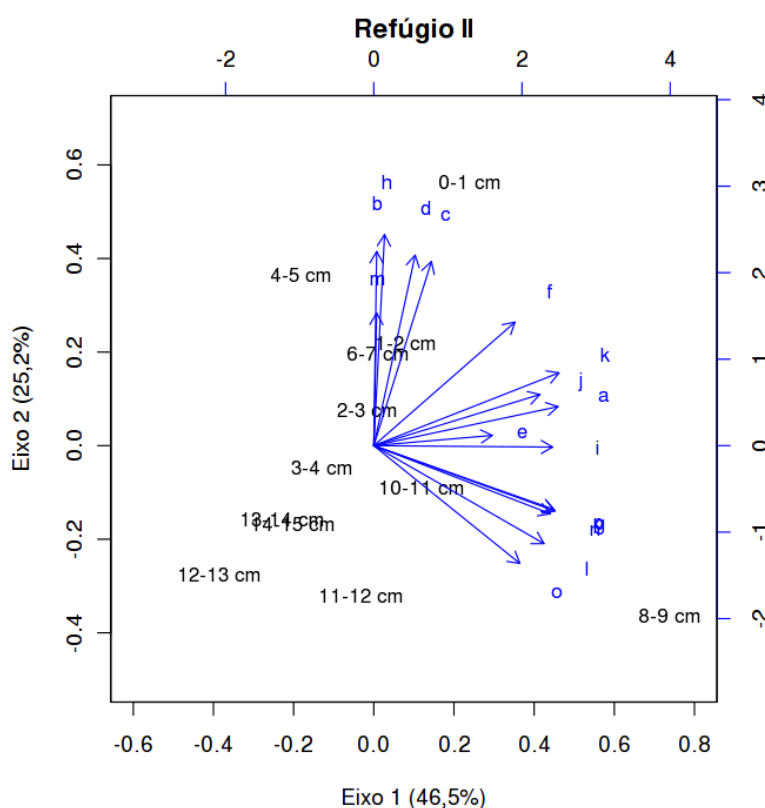


FIGURA 9 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) DO TESTEMUNHO DE REFÚGIO II, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A- COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D- DEHIDROCOLESTEROL; E- DEHIDROCOLESTANOL; F- COLESTEROL; G- COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL; K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- SITOSTEROL; O- SITOSTANOL E; P- DINOSTEROL

Como esperado, o gráfico gerado a partir dos autovetores das variáveis da ACP em Refúgio II (Figura 10) apresentou comportamento semelhante aos perfis individuais dos esteroides, onde há um aumento das concentrações em direção ao topo, corroborando com as suposições feitas anteriormente. Há uma queda dos valores na seção 12-13 cm, resultado de uma possível diminuição no aporte de matéria orgânica nesse período. Essas menores concentrações devem estar associadas a flutuações nas populações de organismos marinhos da região, maior degradação da matéria orgânica ao longo da coluna d'água, alterações na granulometria, como presença de grãos mais grossos dificultando o acúmulo do material orgânico ou ainda, mudanças nas taxas de sedimentação, levando a uma menor acumulação de compostos.

Entre a seção 11-12 e 8-9 cm, há um aumento de valores e um máximo, representando o maior valor de concentração para este testemunho. Processos de degelo, disponibilizando uma quantidade maior de nutrientes para a coluna d'água e,

conseqüentemente, favorecendo flutuações positivas nas populações de organismos marinhos da região, ou outros eventos, como alterações na taxa de sedimentação, na granulometria e nas correntes locais poderiam explicar essas variações.

Da seção 4-5 cm até o topo do testemunho ocorre um novo aumento nos valores de autovetores, representando maiores concentrações como resultado do enriquecimento da matéria orgânica proveniente do material recém-depositado e pouco retrabalhado.

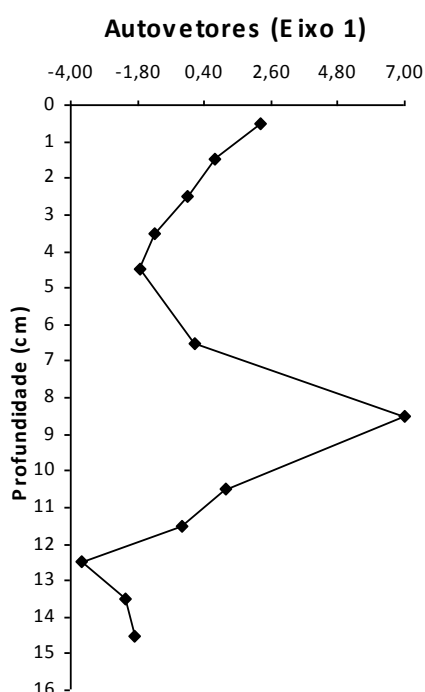


FIGURA 10 - PERFIL VERTICAL DOS AUTOVETORES DAS VARIÁVEIS (ESTEROIDES), RELATIVOS AO EIXO 1 DA ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS, OBTIDOS COM OS RESULTADOS DO TESTEMUNHO COLETADO NO REFÚGIO II

4.4.2. Enseada Ezcurra

A ACP do testemunho de Ponta Thomas (Figura 11) apresentou 75,8% dos dados sendo explicados no eixo 1 (55,5%) e no eixo 2 (20,3%).

O campestanol (k) foi o único composto que apresentou melhor relação com o eixo 2, estando fracamente associado com as seções 1-2 e 5-6 cm. Os compostos campesterol (j), estigmasterol (l), sitostanol (o) e dinosterol (p) foram fortemente

relacionados com as seções 0-1 e 4-5 cm e discretamente com 3-4 cm. Os demais esteroides apresentaram apenas uma leve associação com as seções 0-1 e 4-5 cm.

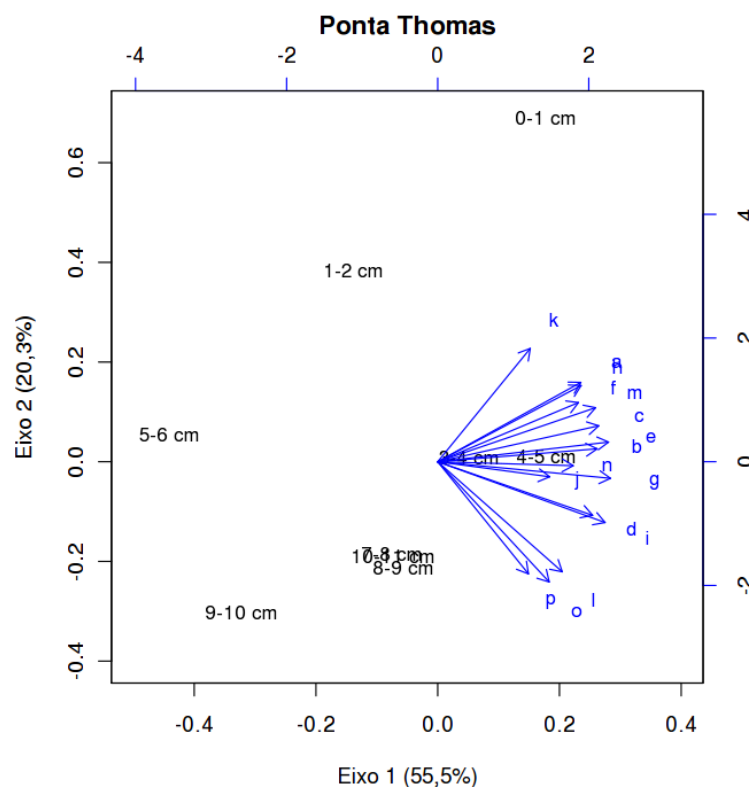


FIGURA 11 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) DO TESTEMUNHO DE PONTA THOMAS, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A- COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D- DEHIDROCOLESTEROL; E- DEHIDROCOLESTANOL; F- COLESTEROL; G- COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL; K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- SITOSTEROL; O- SITOSTANOL E; P- DINOSTEROL

O gráfico dos autovetores para Ponta Thomas (Figura 12) apresentou diversas variações ao longo de todo perfil, tendo um aumento discreto da base em direção ao topo, assim como foi observado para os perfis individuais dos compostos.

As principais variações representadas nesse perfil são as diminuições nas seções 9-10 e 5-6 cm, que também foram observadas nos demais esteróis, exceto para o dehidrocolesterol, estigmasterol, sitostanol e epicoprostanol (para a seção 9-10 cm). Tais variações podem estar associadas a um evento natural capaz de alterar a dinâmica de deposição da matéria orgânica nesses períodos, a citar flutuações negativas nas populações de organismos marinhos da região, mudanças na granulometria (predomínio de sedimentos grosseiros) e sedimentação. Ainda, condições mais favoráveis a degradação da matéria orgânica na coluna d'água leva

a um aporte menor de matéria orgânica para os sedimentos.

O aumento de valores em 4-5 e 2-3 cm também foi observado nos demais esteróis, exceto em brassicasterol e campestanol, na seção 2-3 cm. Um maior aporte de matéria orgânica nesses períodos ou mesmo o aporte recente no local, fazendo com que esse material tenha sofrido pouca influência dos processos pós-deposicionais, justificaria estes maiores valores.

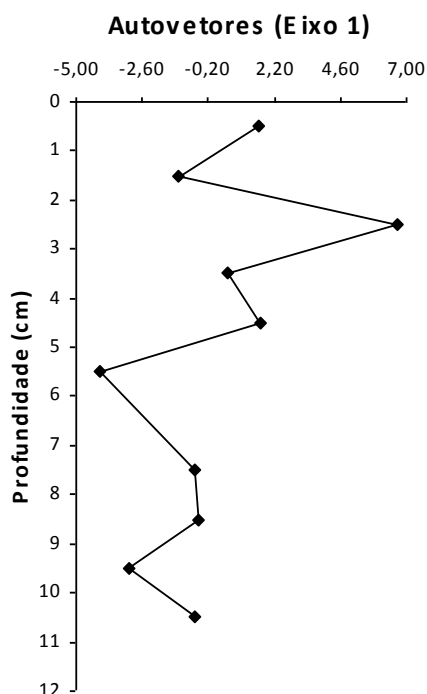


FIGURA 12 - PERFIL VERTICAL DOS AUTOVETORES, DAS VARIÁVEIS (ESTEROIDES), RELATIVOS AO EIXO 1 DA ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS, OBTIDOS COM OS RESULTADOS DO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA THOMAS

A ACP do testemunho Ponta Barrel (Figura 13) apresentou 74,9% da explicação nos dois primeiros eixos, sendo 59,2% no eixo 1 e 15,7% no eixo 2.

A distribuição dos compostos dehidrocolesterol (d), estigmasterol (l) e estigmastanol (m) foram melhor explicados pelo eixo 2, estando fortemente relacionados com as seções 1-2 e 7-8 cm. O coprostanol (a) está fracamente relacionado com as seções 11-12 e 12-13 cm e fortemente com 1-2 cm. Os demais compostos apresentaram relações mais fracas com as seções 1-2, 5-6, 7-8 e 10-11 cm, estando fortemente relacionadas apenas com 8-9 cm.

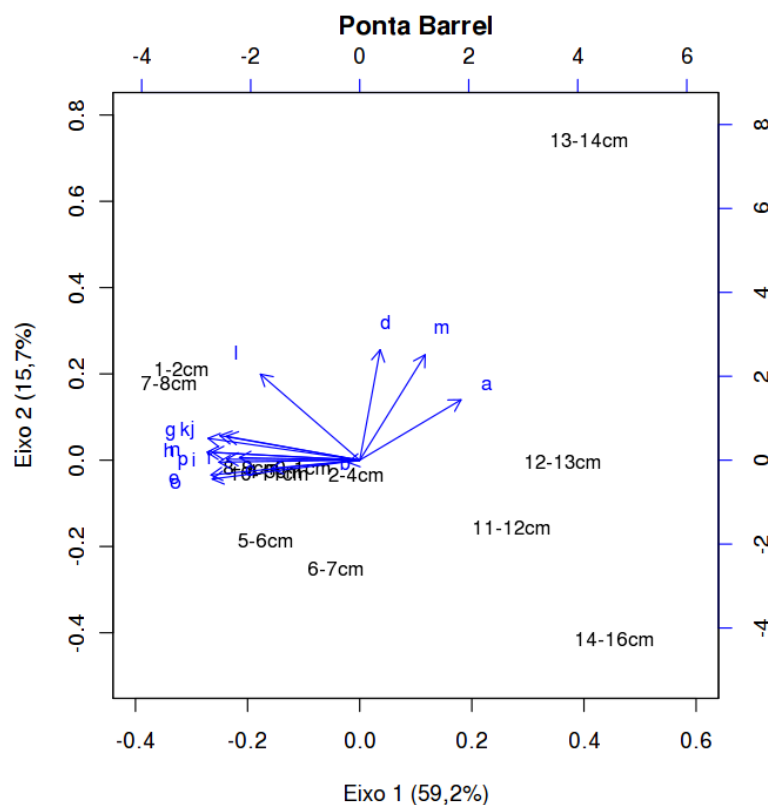


FIGURA 13 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) DO TESTEMUNHO DE PONTA BARREL, ONDE PLOTOU-SE AS PROFUNDIDADES (EM PRETO) COM OS COMPOSTOS REPRESENTADOS PELAS LETRAS (EM AZUL), SENDO ELAS: A- COPROSTANOL; B- EPICOPROSTANOL; C- COPROSTANONA; D- DEHIDROCOLESTEROL; E- DEHIDROCOLESTANOL; F- COLESTEROL; G- COLESTANOL; H- BRASSICASTEROL; I- BRASSICASTANOL; J- CAMPESTEROL; K- CAMPESTANOL; L- ESTIGMASTEROL; M- ESTIGMASTANOL; N- SITOSTEROL; O- SITOSTANOL E; P- DINOSTEROL

Assim como nos testemunhos de Refúgio II e Ponta Thomas, o perfil vertical dos autovetores do eixo 1 para Ponta Barrel (Figura 14) foi similar aos perfis individuais dos esteroides analisados.

De maneira geral, os valores apresentam um gradual aumento em direção ao topo, porém esse aumento é mais constante entre a base e a porção mediana (7-8 cm) do testemunho. A partir dessa profundidade, ocorrem diversas variações, também observadas na maioria dos perfis individuais desse testemunho.

A diminuição dos valores em 6-7 cm, não observada apenas para o epicoprostanol, sugere a ocorrência de algum evento natural nesse período, tendo resultado na menor disponibilidade da matéria orgânica nesse local. Após um leve aumento na seção 5-6 cm, é possível observar uma tendência de diminuição que se estende até 3 cm. A seção 1-2 cm apresenta um valor máximo, resultado de eventos naturais que contribuem para maior disponibilidade de matéria orgânica sedimentar, como flutuação das populações locais ou mudanças de granulometria. Entretanto

diferente dos demais locais, o perfil de Ponta Barrel apresentou valores baixos na superfície do testemunho, sugerindo que o aporte recente de matéria orgânica sedimentar já chega bastante retrabalhada pelos processos de coluna d' água. Ou ainda sugerindo a ocorrência de bioturbação, perturbando as camadas superiores e favorecendo o retorno dos compostos ali presentes para a coluna d' água (ROSENBERG, 2001).

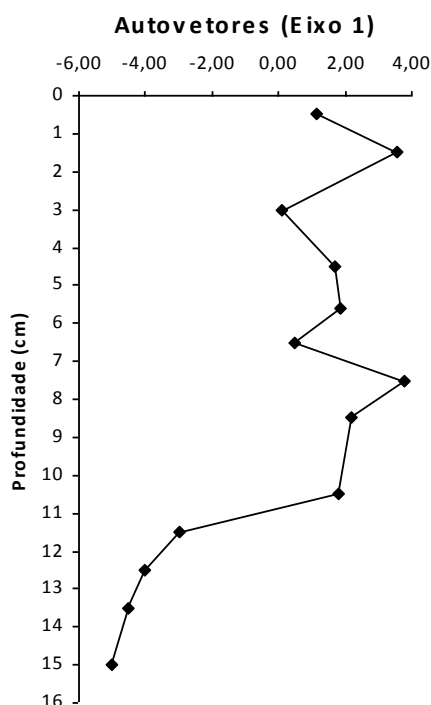


FIGURA 14 - PERFIL VERTICAL DOS AUTOVETORES DAS VARIÁVEIS (ESTERÓIDES), RELATIVOS AO EIXO 1 DA ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS, OBTIDOS COM OS RESULTADOS DO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA BARREL

4.5. Razões envolvendo os esteróis biogênicos

Razões entre esteróis são comumente utilizados por estabelecer as fontes e tendências de preservação ou degradação da matéria orgânica dentro de uma série de amostras (HUDSON *et al.*, 2001). Razões como as que envolvem moléculas saturadas e insaturadas com mesmo número de carbono podem indicar a transformação da matéria orgânica. Altos valores de colesterol/colestanol, ou ainda, brassicasterol/brassicastanol e sitosterol/sitostanol, em amostras mais profundas das colunas sedimentares podem indicar processos de hidrogenação e

transformações diagenéticas, auxiliando na compreensão de processos ocorridos nos sedimentos (JENG & HAN, 1996).

Para melhor visualização de evidências quanto aos processos de preservação e degradação da matéria orgânica foram adotadas as seguintes faixas de valores para as diferentes razões: (i) razões com valores superiores a 1,25 são consideradas como predomínio do esterol insaturado (ou parental); (ii) razões menores que 0,75 indicam um predomínio dos esteróis reduzidos (saturados). A dominância do esterol insaturado sugere uma baixa taxa de hidrogenação no ambiente, enquanto que o predomínio da forma saturada indica um ambiente com condições que favorecem a ocorrência de processos diagenéticos (MARTINS, 2006).

Para facilitar a leitura serão adotadas siglas para nomear as diferentes razões calculadas, a citar:

- (i) dehidro-e/dehidro-a (dehidrocolesterol/dehidrocolestanol);
- (ii) col-e/col-a (colesterol/colestanol);
- (iii) bras-e/bras-a (brassicasterol/brassicastanol);
- (iv) camp-e/camp-a (campesterol/campestanol);
- (v) estig-e/estig-a (estigmasterol/estigmastanol);
- (vi) sito-e/sito-a (sitosterol/sitostanol).

O sitosterol, em condições analíticas usuais, tem uma origem relativamente dúbia em ambientes aquáticos, em função da impossibilidade de identificar a posição do grupo 24-etil (CARREIRA *et al.*, 2009). Ou seja, não é possível distinguir o clionasterol que é derivado do plâncton, do sitosterol produzido por plantas superiores (VOLKMAN, 2006). A fim de minimizar essa particularidade pode ser usada a razão campesterol/estigmasterol/sitosterol, em que valores entre 1:1,4:4,0 e 1:1,6:6,0 indicam origem terrestre, enquanto valores inferiores são atribuídos ao plâncton marinho (VOLKMAN, 1986; LAUREILLARD & SALIOT, 1993).

4.5.1. Enseada Mackelar

Os valores médios ao longo de todo o testemunho Refúgio II (Tabela 7 e Figura 15) estão acima de 1,25, demonstrando o predomínio do esterol insaturado.

Esse resultado sugere que houve uma baixa conversão pós-deposicional da matéria orgânica em todos os períodos ou a deposição de matéria orgânica “fresca”. Entretanto, há um gradual aumento dos valores da base em direção ao topo, sugerindo que em períodos anteriores, a conversão da matéria orgânica foi maior, embora a preservação tenha sido mais favorecida. Nas seções no topo da coluna sedimentar (2-3 a 0-1 cm) há uma queda nos valores médios, diferente da tendência geral, justificado pelo fato dessas seções estarem próximas à superfície deixando a matéria orgânica mais exposta aos processos de transformação. Além da bioturbação promovida por organismos bentônicos, ocasionando uma maior oxigenação nas primeiras camadas dos sedimentos, favorecendo a degradação (ROSENBERG, 2001).

As razões dehidro-e/dehidro-a, col-e/col-a e camp-e/camp-a, de maneira geral apresentaram tendências similares entre si e entre o perfil da média, uma vez que em nenhuma seção foi observado valores inferiores a 1,25 e os maiores valores estiveram entre a porção intermediária e o topo do testemunho, mesmo com os valores mais baixos nas seções mais superficiais. Por outro lado, a razão sito-e/sito-a mostrou um aumento próximo ao topo do testemunho, sugerindo que nesses períodos, a intensidade dos processos de conversão entre estes compostos foi menor que em períodos anteriores. As únicas razões nesse testemunho que apresentaram valores indicando o predomínio do esteroide saturado, sugerindo a transformação da matéria orgânica, foram bras-e/bras-a e estig-e/estig-a. Diferente dos demais perfis, incluindo aquele gerado pela média das demais razões, tanto bras-e/bras-a quanto estig-e/estig-a apresentaram os maiores valores na base, sugerindo que nesse período a formação do composto saturado não foi favorecida. Para bras-e/bras-a, nas seções mais próximas ao topo (4-5 e 6-7 cm) é possível observar valores inferiores a 0,75, indicando certa transformação. Em estig-e/estig-a, os valores mais baixos dessa razão ocorrem desde 4-5 cm até o topo do testemunho, sugerindo que as transformações relacionadas a estes compostos foram mais significativas e relacionadas às camadas mais superficiais. As razões individuais são apresentadas na figura 16.

Os valores da razão campesterol/estigmasterol/sitosterol ao longo de todo testemunho confirmam a origem marinha desses compostos (Tabela 7), visto que os valores foram inferiores a 1:1,4:4,0..

TABELA 7 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS E ORIGEM DOS ESTERÓIS C₂₇ A C₂₉ AO LONGO DO TESTEMUNHO COLETADO EM REFÚGIO II

NOTA: 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	6-7	8-9	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15
dehidro-e/dehidro-a	<u>119,2</u>	5,81	21,8	<u>43,2</u>	NC	8,20	6,69	<u>28,5</u>	11,6	NC	<u>32,0</u>	NC
col-e/col-a	9,92	13,9	5,60	6,55	10,2	<u>63,1</u>	2,92	4,23	2,48	3,03	3,88	3,53
bras-e/bras-a	1,17	2,15	1,76	1,51	0,53	0,51	1,97	1,55	2,57	<u>5,05</u>	2,46	2,84
camp-e/camp-a	7,26	12,0	12,0	15,0	6,76	10,5	10,4	6,91	5,21	3,42	2,93	4,11
estig-e/estig-a	0,92	0,34	0,43	0,45	0,20	1,13	2,60	1,36	1,73	2,57	0,89	2,26
sito-e/sito-a	7,17	3,66	1,47	3,11	<u>14,9</u>	4,94	2,79	3,09	3,39	3,19	1,80	2,53
média	5,29±3,60	6,31±5,00	7,18±7,60	5,32±5,25	4,42±4,24	5,07±3,90	4,57±3,04	3,43±2,03	4,50±3,36	3,05±0,31	2,39±1,01	3,05±0,68
Campesterol	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Stigmasterol	0,08	0,07	0,05	0,05	0,14	0,08	0,11	0,39	0,35	0,64	1,39	1,13
Sitosterol	0,10	0,12	0,13	0,08	0,40	0,11	0,22	0,55	0,53	0,76	1,10	1,71

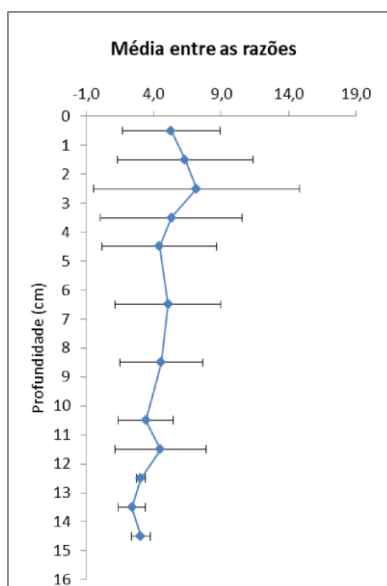


FIGURA 15 - PERFIL VERTICAL COM O VALOR MÉDIO E DESVIO PADRÃO DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS PARA O TESTEMUNHO COLETADO EM REFÚGIO II

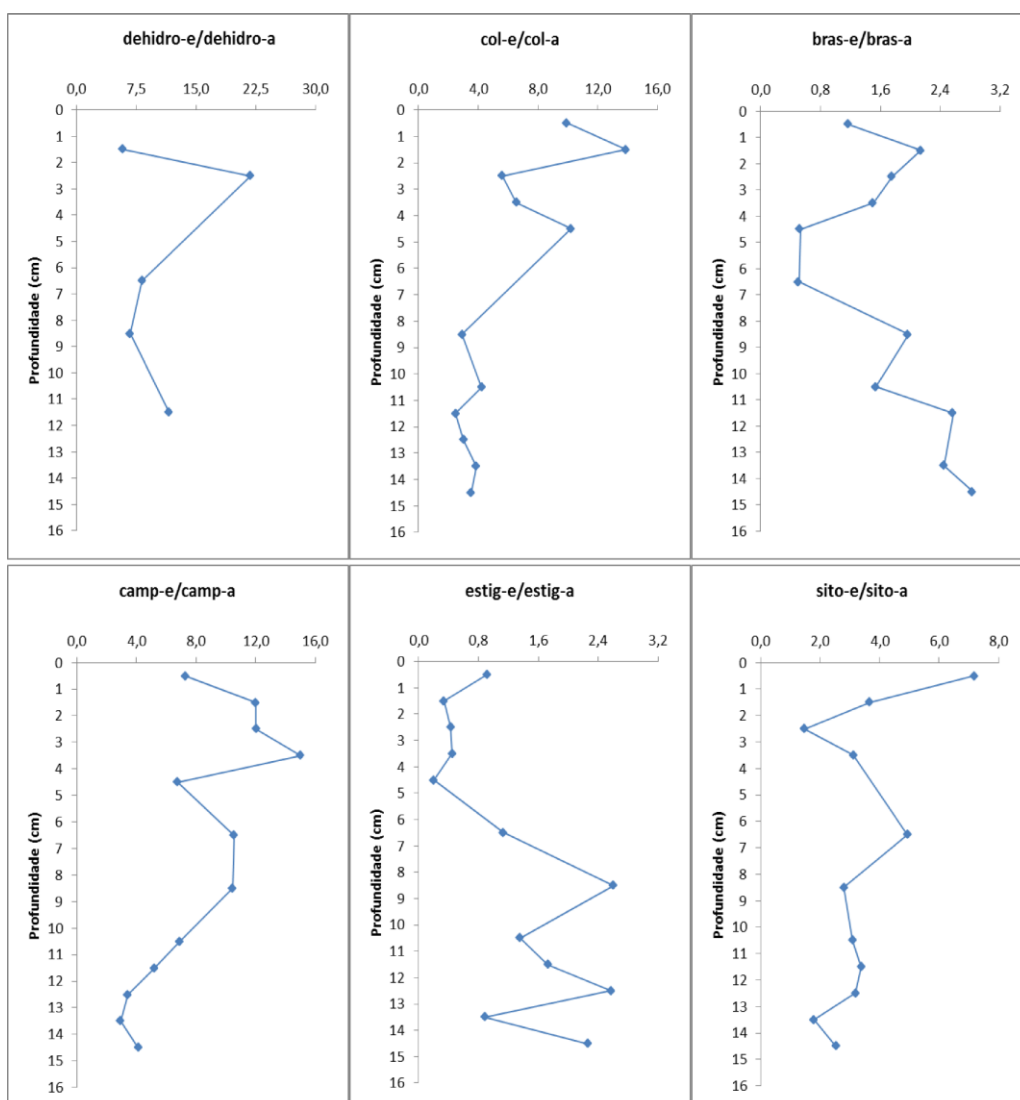


FIGURA 16 - PERFIL VERTICAL COM OS VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS PARA O TESTEMUNHO COLETADO EM REFÚGIO II

4.5.2. Enseada Ezcurra

No perfil dos valores médios das razões de Ponta Thomas (Tabela 8 e Figura 17) é possível notar que, apesar do valor mais baixo na seção 9-10 cm, sugerindo que nesse período a conversão das moléculas insaturadas em saturadas foi maior, os valores médios foram relativamente constantes e acima de 1,25, sugerindo que, de maneira uniforme, a preservação da matéria orgânica ou a deposição de matéria orgânica fresca foi mais favorecida em todos os períodos analisados.

Assim como no testemunho Refúgio II, os valores médios de todas as razões apresentaram algumas diferenças quando comparado com os valores das razões individuais entre os diferentes pares de esteróis (Tabela 8 e Figura 18).

Nos perfis de bras-e/bras-a, col-e/col-a e sito-e/sito-a, é possível observar que os maiores valores encontram-se próximos ao topo, sugerindo que nesse período, a conversão entre compostos foi menos evidente. Exceto em bras-e/bras-a, na seção de 2-3 cm, onde o baixo valor sugere uma maior taxa de transformação no período relacionado a esta seção. Para dehidro-e/dehidro-a, os valores são relativamente constantes, embora seja observada uma queda na seção 0-1 cm.

Os perfis das razões estig-e/estig-a e camp-e/camp-a, apresentaram diversas similaridades, com os maiores valores próximo a base e na porção intermediária do testemunho. Entretanto, apenas em camp-e/camp-a foi possível observar valores abaixo de 0,75, indicando maior predomínio do composto saturado nas seções 0-1 e 1-2 cm de superfície.

Assim como no testemunho anterior, os valores da razão campesterol/estigmasterol/sitosterol foram inferiores a 1,0:1,4:4,0 (Tabela 8), não ocorrendo, simultaneamente, valores superiores ou próximos a 1,6 e 6,0 para estigmasterol e sitosterol, respectivamente. Esses resultados confirmam a origem marinha desses compostos.

TABELA 8 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS E ORIGEM DOS ESTERÓIS C₂₇ A C₂₉ AO LONGO DO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA THOMAS

NOTA: 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	7-8	8-9	9-10	10-11
dehidro-e/dehidro-a	2,81	4,39	4,28	3,72	4,58	3,11	3,17	3,78	<u>9,56</u>	4,28
col-e/col-a	6,23	6,11	3,98	3,66	<u>9,07</u>	2,22	3,58	3,30	2,27	2,87
bras-e/bras-a	2,43	1,98	1,06	1,69	1,89	1,39	1,31	1,29	0,78	1,16
camp-e/camp-a	0,52	0,53	1,09	0,92	1,20	1,33	1,34	1,19	1,02	0,99
estig-e/estig-a	0,82	1,52	1,61	1,46	1,87	2,02	2,06	2,38	<u>3,60</u>	1,50
sito-e/sito-a	3,55	3,47	2,23	2,56	3,42	2,37	2,65	2,40	1,52	2,24
média	2,73±1,89	3,00±1,88	2,37±1,30	2,34±1,07	2,59±1,23	2,07±0,60	2,35±0,86	2,39±0,95	1,40±0,57	2,17±1,14
Campesterol	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Estigmasterol	1,21	1,31	1,85	1,47	1,02	1,94	1,35	1,55	2,46	1,65
Sitosterol	3,94	5,33	4,52	4,59	3,50	5,06	3,77	3,92	4,14	3,98

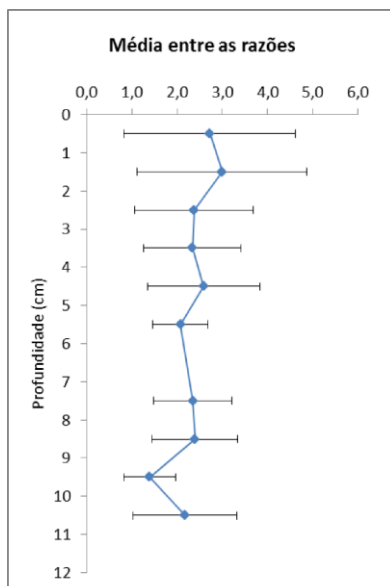


FIGURA 17 - PERFIL VERTICAL COM O VALOR MÉDIO E DESVIO PADRÃO DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS PARA O TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA THOMAS

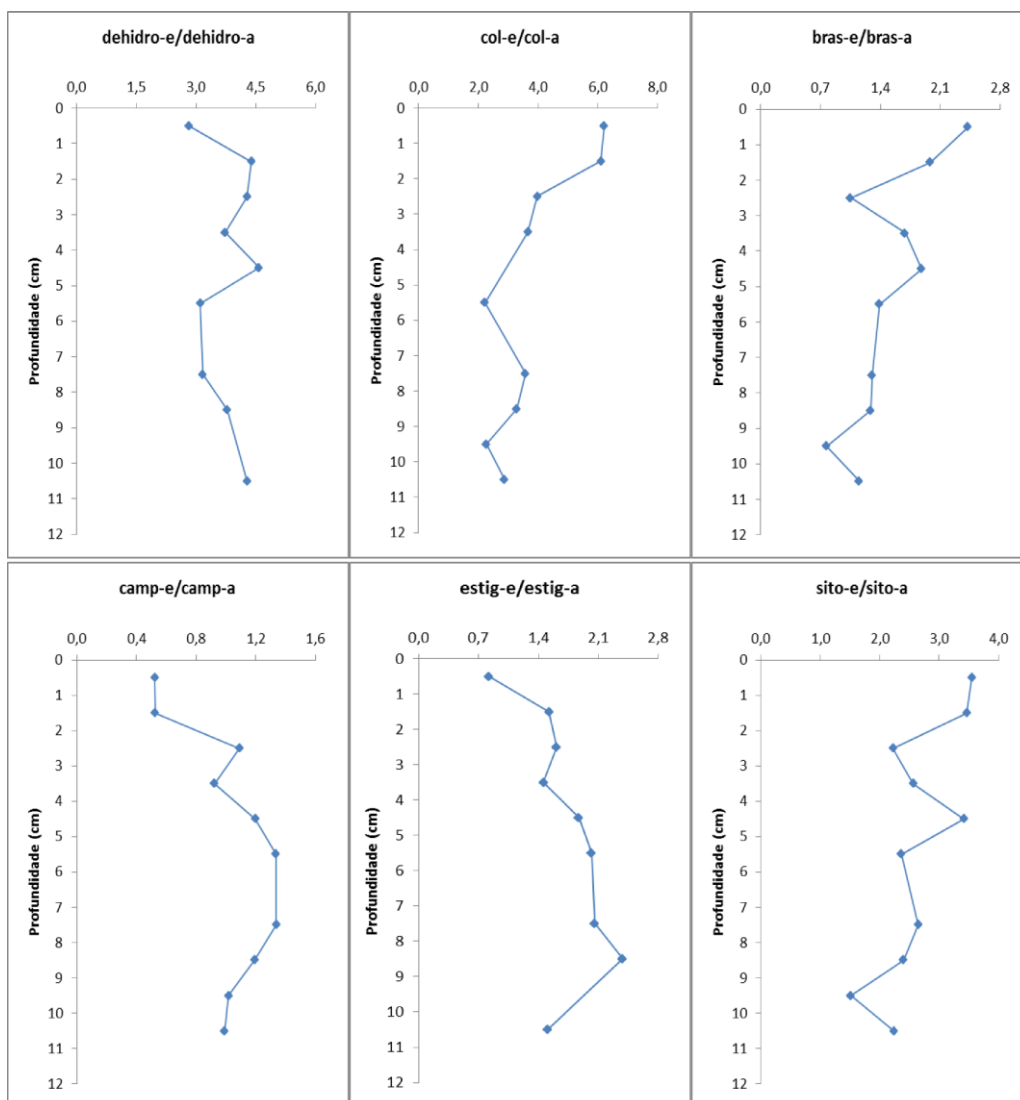


FIGURA 18 - PERFIL VERTICAL COM OS VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS PARA O TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA THOMAS

No testemunho de Ponta Barrel (Tabela 9 e Figura 19), os valores médios das razões estiveram acima de 1,25 ao longo de todo perfil, semelhante ao verificado nas demais colunas sedimentares. Os valores obtidos próximos à base foram discretamente menores, indicando uma maior conversão dos esteróis, e, conseqüentemente, uma menor preservação da matéria orgânica. Entretanto, ao longo das demais seções, os valores se tornam relativamente constantes, exceto em 6-7 e 10-11 cm, sugerindo que o processo de formação do composto saturado é pouco significativo quando comparado às demais seções. Essa diminuição sugere maior preservação da matéria orgânica ou ainda, um aporte maior de esteróis na forma insaturada, responsável por mascarar o processo de conversão.

Os valores médios de todas as razões apresentaram algumas diferenças quando comparado com os valores das razões individuais entre os diferentes pares de esteróis (Tabela 9 e Figura 20).

As razões dehidro-e/dehidro-a e col-e/col-a apresentaram perfis semelhantes, com valores maiores na base e relativamente constantes ao longo de todo testemunho, exceto nas seções 6-7 e 10-11 cm, onde se observam altos valores destas razões, e, portanto predomínio da molécula insaturada.

Para a razão bras-e/bras-a, os valores são praticamente constantes, indicando que pode ter havido alterações significativas nos processos que regulam a conversão entre as moléculas. Uma melhor avaliação dessa razão ficou prejudicada devido a não detecção de brassicastanol em diversas seções.

No perfil de camp-e/camp-a, nota-se a diminuição dos valores nas seções 8-9 e 3 cm, sugerindo predomínio do composto saturado, enquanto o aumento do valor em 5-6 cm e no topo do testemunho indica situação inversa. Em relação às seções de topo, o alto valor da razão pode indicar a ausência de transformação da matéria orgânica, ou seja, a deposição de matéria orgânica fresca.

As razões estig-e/estig-a e sito-e/sito-a apresentaram valores relativamente constantes desde a base até o topo do testemunho. Entretanto, a razão estig-e/estig-a mostrou um aumento na seção 10-11 cm, indicando maior preservação da matéria orgânica em relação a períodos anteriores.

A razão campesterol/estigmasterol/sitosterol apresentou valores inferiores a 1,0:1,4:4,0 (Tabela 9), não ocorrendo, simultaneamente, valores superiores ou próximos a 1,6 e 6,0 para estigmasterol e sitosterol, respectivamente. Corroborando com a hipótese de origem marinha para esses compostos.

TABELA 9 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS BIOGÊNICOS INSATURADOS E SATURADOS E ORIGEM DOS ESTERÓIS C₂₇ A C₂₉ AO LONGO DO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA BARREL

NOTA: 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	2-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	10-11	11-12	12-13	13-14	14-16
dehidro-e/dehidro-a	6,04	5,69	5,76	4,68	4,49	8,26	4,63	5,07	7,21	10,6	NC	NC	<u>13,2</u>
col-e/col-a	4,00	3,24	2,84	2,94	3,50	7,13	4,39	4,44	8,45	3,99	3,82	4,19	5,68
bras-e/bras-a	1,91	2,01	1,96	1,75	1,45	1,88	1,61	1,90	NC	NC	NC	NC	NC
camp-e/camp-a	2,27	1,78	1,42	2,54	2,58	2,03	1,63	1,47	2,57	2,08	2,15	2,03	<u>0,54</u>
estig-e/estig-a	2,38	2,37	2,23	2,35	2,67	2,68	2,35	2,13	3,09	1,92	1,63	1,18	1,42
sito-e/sito-a	2,00	2,42	1,77	1,84	2,13	2,09	1,84	2,36	1,82	1,75	1,49	<u>2,91</u>	1,43
média	3,10±1,49	2,92±1,32	2,66±1,45	2,68±0,98	2,80±0,97	4,01±2,64	2,74±1,27	2,89±1,35	4,63±2,67	4,06±3,35	2,27±0,93	2,46±1,27	3,10±2,01
Campesterol	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Estigmasterol	0,99	1,13	1,45	0,94	0,94	1,07	1,10	1,13	0,82	1,16	1,44	1,81	4,68
Sitosterol	1,55	1,55	1,67	1,21	1,55	1,67	1,60	2,15	1,00	1,06	1,18	1,24	4,16

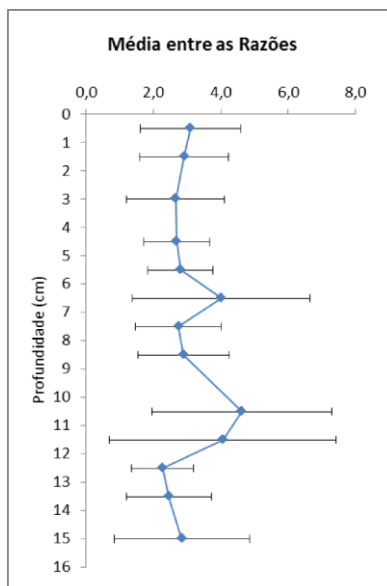


FIGURA 19 - PERFIL VERTICAL COM O VALOR MÉDIO E DESVIO PADRÃO DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS PARA O TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA BARREL

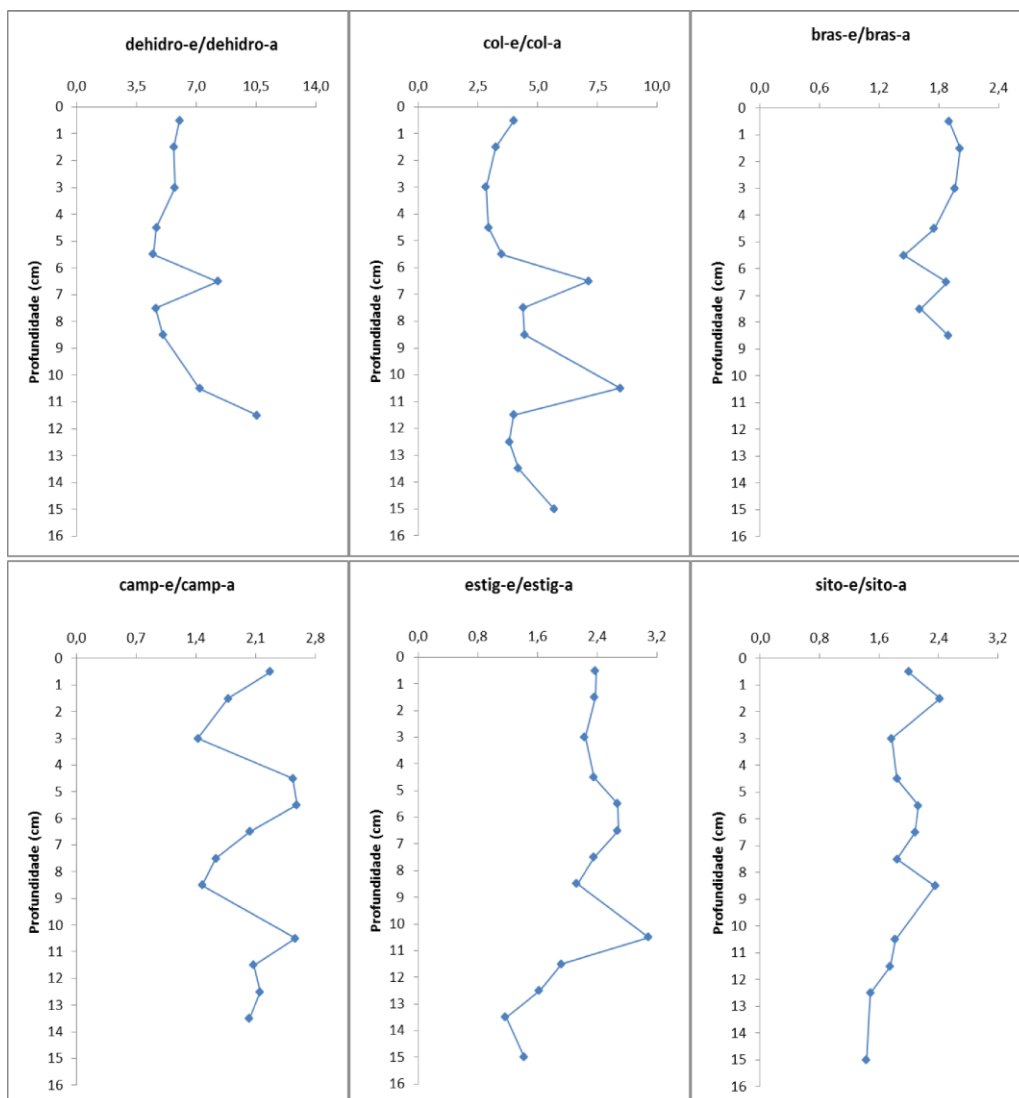


FIGURA 20 - PERFIL VERTICAL COM OS VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS INSATURADOS E SATURADOS PARA O TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA BARREL

Os esteróis insaturados foram os mais abundantes nos sedimentos, isso porque os organismos sintetizam e disponibilizam os esteróis, predominantemente, nessa forma. A forma saturada tem como fonte principal, a hidrogenação bacteriana, que pode ocorrer tanto nos sedimentos (GAGOSIAN *et al.*, 1980; TERNOIS *et al.*, 1998) quanto na coluna d'água (RONTANI *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2004), embora os organismos também produzam pequenas quantidades de compostos saturados.

O predomínio de esteróis insaturados sobre seus homólogos saturados indica baixa taxa de hidrogenação, sugerindo que os processos diagenéticos atuantes nesse ambiente não têm intensidade suficiente para modificar a condição original dessas moléculas, que a taxa de deposição desse material seja superior às taxas de degradação nessas enseadas ou a deposição de matéria orgânica fresca é mais importante.

Entretanto, em poucas seções das colunas sedimentares, os compostos saturados foram mais abundantes que os insaturados, sugerindo que nesses períodos as condicionantes ambientais não favoreceram a transformação da matéria orgânica. Em função da diferença entre a estrutura química (basicamente, o tamanho da cadeia), os padrões de transformação desses compostos podem ser diferentes, o que justificaria o fato de ter havido altos valores das razões enquanto outros tiveram baixos valores, no mesmo período.

De uma maneira geral nos três testemunhos, houve um predomínio do esterol parental, o que sugere: 1) aporte constante das fontes de esterol insaturado; 2) taxa de degradação constante ou possível não transformação destes esteróis; 3) maior acúmulo do esterol parental pela falta de conversão a formas saturadas, ou 4) deposição de matéria orgânica não transformada na coluna d'água, seguida de preservação pós-deposicional (JENG & HAN, 1996).

4.6. Razões envolvendo os esteróis fecais

Como citado anteriormente, a utilização de esteróis fecais no ambiente antártico pode apresentar ambiguidade em relação a sua origem, uma vez que pode ser associado com o aporte de esgotos produzidos pelos seres humanos ou com as fezes de mamíferos marinhos. A fim de minimizar essa particularidade, o uso de

relações numéricas envolvendo esses e outros esteróis são ferramentas importantes na diferenciação das fontes desses compostos.

Venkatesan & Santiago (1989) propuseram índices específicos como a razão entre as concentrações de coprostanol e epicoprostanol (cop/e-cop), como forma de diferenciar os pontos estudados em relação à contribuição de esteróis fecais de origem humana e de mamíferos marinhos, especificamente para o ambiente antártico. Valores abaixo de 2,50 indicariam fontes naturais, enquanto valores acima de 2,50 estariam relacionados à introdução de esgoto. Na figura 21 é possível observar os perfis verticais da razão cop/e-cop para os três testemunhos estudados.

O testemunho Refúgio II (Tabela 10 e Figura 21) não apresentou valores superiores a 2,50, em nenhuma seção, sugerindo que a fonte principal desses esteróis são os mamíferos marinhos. Valores muito próximos a esse limite foram encontrados nas seções 1-2 e 3-4 cm, justificado pelas concentrações individuais desses compostos. O perfil da razão cop/e-cop nos testemunhos Ponta Thomas e Ponta Barrel (Tabela 11 e 12, respectivamente e Figura 21), também não apresentaram valores acima de 2,50, sugerindo o aporte natural desses compostos na enseada Ezcurra.

TABELA 10 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO COLETADO NO REFÚGIO II
 NOTA: Valores sublinhados foram considerados *outliers* e foram excluídos das representações gráficas

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	6-7	8-9	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15
cop /e-cop	1,11	2,14	0,77	2,35	0,95	1,52	<u>4,92</u>	2,09	<u>3,30</u>	1,40	1,44	1,29
% col-e / OLS totais	47,0	33,5	27,1	27,6	<u>10,2</u>	23,5	22,5	33,5	26,1	29,0	24,8	29,2

TABELA 11 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA THOMAS

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	7-8	8-9	9-10	10-11
cop /e-cop	1,00	1,35	0,50	1,58	1,27	1,00	0,68	1,64	1,00	1,50
% col-e / OLS totais	49,3	46,4	39,0	38,4	50,7	25,1	30,7	30,3	21,4	24,3

TABELA 12 - VALORES DAS RAZÕES ENTRE OS ESTERÓIS FECAIS AO LONGO DO TESTEMUNHO COLETADO EM PONTA BARREL

Profundidade (cm)	0-1	1-2	2-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	10-11	11-12	12-13	13-14	14-16
cop /e-cop	1,42	0,56	0,55	0,57	0,48	0,71	0,93	0,71	0,92	0,88	0,85	1,33	1,08
% col-e / OLS totais	27,8	30,4	25,5	24,1	29,5	39,9	35,0	32,3	47,0	22,3	18,7	20,4	23,6

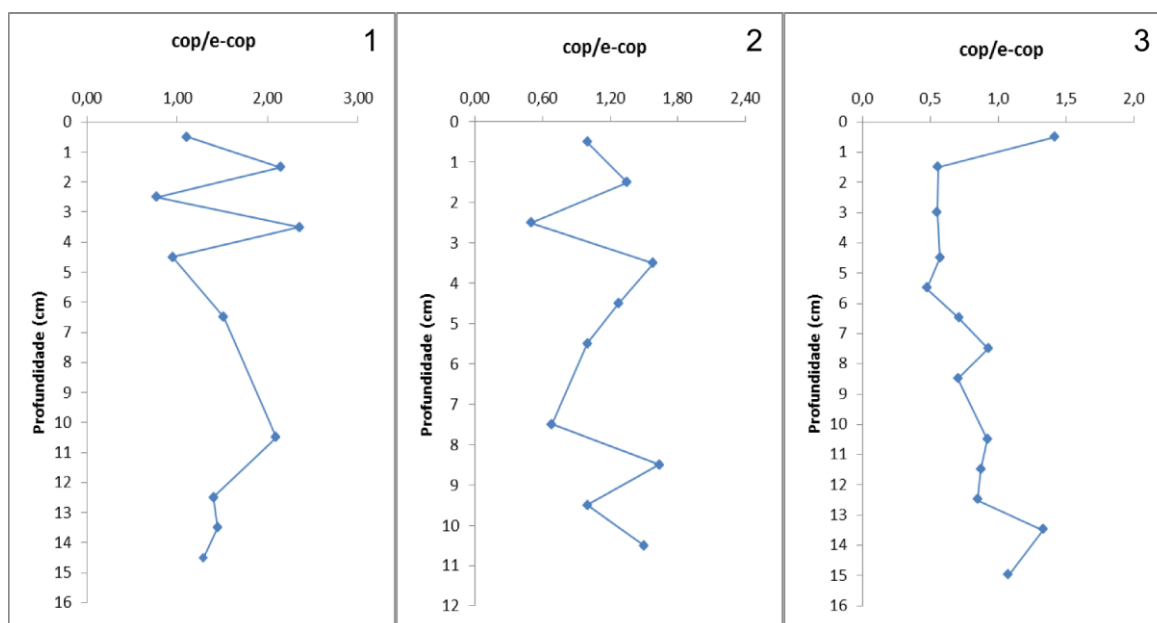


FIGURA 21 - PERFIS VERTICAIS DA RAZÃO COP/E-COP NOS TESTEMUNHOS COLETADOS EM REFÚGIO II (1), PONTA THOMAS (2) E PONTA BARREL (3)

Outro índice proposto por Venkatesan & Santiago (1989) é a porcentagem de colesterol em relação à soma dos esteróis quantificados (% colesterol/OLs Totais). Os autores consideraram esteróis totais como sendo a soma das concentrações dos seguintes esteróis: dehidrocolesterol, colesterol, colestanol, campesterol, estigmasterol, sitosterol, sitostanol e dinosterol. Valores superiores a 20% foram encontrados em sedimentos de regiões antárticas e nas fezes de baleias, golfinhos e pinguins, o que corresponderia às contribuições naturais.

O perfil de Refúgio II (Tabela 10 e Figura 22) apresentou valores acima de 20% para a razão %col-e/OLs Totais, indicando uma importante contribuição do colesterol na composição dos esteróis totais, o que pode estar associado aos organismos de coluna d'água e fezes de animais antárticos, como pinguins. O mesmo pode ser observado em Ponta Thomas (Tabela 11 e Figura 22), que apresentou os maiores valores para essa razão, em comparação aos demais testemunhos. As maiores contribuições nesse local ocorreram a partir da seção 4-5 cm, sugerindo um aumento no aporte de colesterol ou preservação desse composto nesse período.

Ponta Barrel (Tabela 12 e Figura 22) apresentou valores superiores a 20% ao longo de todo perfil, exceto na seção 12-13 cm, onde o valor foi marginalmente próximo (18,7%). Assim como nos testemunhos Refúgio II e Ponta Thomas, o aporte de colesterol tem uma importante contribuição nessa região.

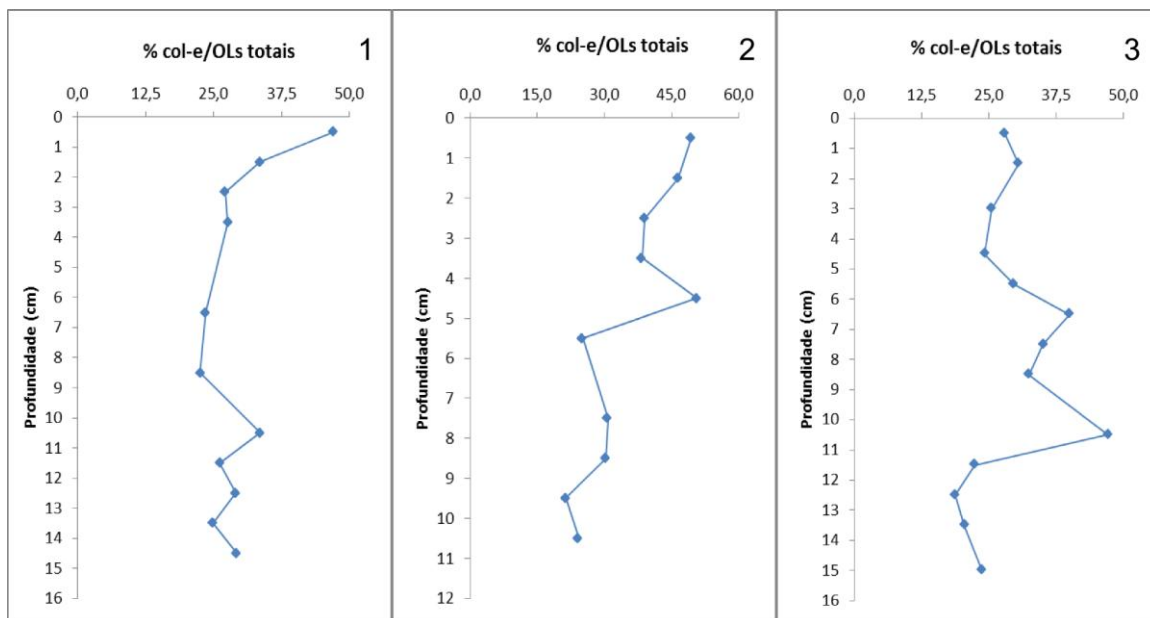


FIGURA 22 - PERFIS VERTICAIS DA % COLESTEROL/OLS TOTAIS NOS TESTEMUNHOS COLETADOS EM REFÚGIO II (1), PONTA THOMAS (2) E PONTA BARREL (3)

5. CONCLUSÕES

Em função dos valores de concentração dos esteroides encontrados na maioria das seções e em todos os testemunhos estarem acima do limite de detecção do método e cada composto ser associado a fontes distintas de matéria orgânica, pode-se constatar que sempre houve uma multiplicidade de fontes nas duas enseadas estudadas: Mackellar e Ezcurra.

Em Refúgio II foram encontradas as maiores concentrações dos esteroides analisados, em função da granulometria no local que é predominantemente de sedimentos finos, levando a uma associação maior entre o grão e os compostos em questão.

Campesterol e colesterol foram os compostos mais abundantes nas duas enseadas estudadas. As altas concentrações de campesterol foram atribuídas a fontes marinhas, tais como algas, musgos e cianobactérias, em virtude da ausência de plantas superiores na Antártica. Enquanto os valores de colesterol eram esperados, uma vez que esse esterol é sintetizado por diversos organismos marinhos e mamíferos antárticos, como algas, fitoplâncton, baleias e pinguins. Esses diversos organismos são responsáveis pelas principais contribuições de matéria orgânica para enseadas.

Os valores encontrados para os esteróis fecais sugerem contribuições naturais, provenientes de mamíferos marinhos, mesmo em pontos próximos a atividades antrópicas, como no caso de Refúgio II (margem oposta à estação Machu Picchu) e Ponta Thomas (em frente aos tanques de combustíveis da estação Henryk Arctowski).

O predomínio de esteróis insaturados sobre o seu homólogo saturado indica que processos de hidrogenação são pouco favorecidos, de modo que a transformação da matéria orgânica é limitada e as concentrações dos compostos refletem um material orgânico preservado.

Nos perfis gerais obtidos com os autovetores da Análise de Componentes Principais é possível observar que os menores valores de concentração encontraram-se próximos a base dos três testemunhos, refletindo a matéria orgânica imobilizada. Enquanto que o aumento em direção ao topo representa a matéria orgânica recém-depositada e que ainda sofre processos de transformação e retrabalhamento, embora os resultados das razões entre insaturados e saturados

mostrem uma baixa taxa de conversão.

Com os resultados obtidos nesse trabalho, espera-se contribuir para um melhor entendimento dos processos associados ao aporte e transformação da matéria orgânica na região. Espera-se ainda, que este sirva de base para trabalhos ambientais futuros, principalmente os relacionados à geoquímica da região, uma vez que esse ambiente, considerado pouco impactado, ainda é pouco estudado pelo homem.

Em estudos futuros que utilizem esteróis em colunas sedimentares na região sugere-se a caracterização granulométrica ao longo dos testemunhos, a determinação das taxas de sedimentação e acumulação, bem como a análise de outros marcadores conjuntamente, a fim de buscar uma interpretação mais aprofundada do funcionamento deste ambiente.

REFERÊNCIAS

AZEVEDO, D. A. (2003). A Preliminary Investigation of the Polar Lipids in Recent Tropical Sediments from Aquatic Environments at Campos dos Goytacazes, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 1, p. 97-106.

BACHTIAR, T.; COAKLEY, J. P.; RISK, M. J. (1996). Tracing sewage-contaminated sediments in Hamilton Harbour using selected geochemical indicators. **Sci. Total Environ.**, v. 179, p. 3–16.

BARRETT, S. M., VOLKMAN, J. K.; DUNSTAN, G. A.; LEROI, J.-M. (1995). Sterols of 14 species of marine diatoms (Bacillariophyta). **J. Phycol.**, v. 31, p. 360–369.

BERBEL, G. B. B. **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.** p. Tese (Doutor em Oceanografia Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

BINTANJA, R. (1995). The local surface energy balance of the Ecology Glacier, King George Island, Antarctica: measurements and modeling. **Antarc. Sci.**, v. 7, n. 3, p. 315-325.

BLACHOWIAK-SAMOLYK, K.; ANGEL, M. V. (2007). A year round comparative study on the population structures of pelagic Ostracoda in Admiralty Bay (Southern Ocean). **Hydrobiologia**, v. 585, p. 67–77.

BRANDINI, F. P.; REBELLO, J. (1994). Wind field effect on hydrography and chlorophyll dynamics in the coastal pelagial of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarc. Sci.**, v. 6, n. 4, p. 433-442.

BUCKLEY, D., E.; SMITH, J. N.; WINTERS, G. V. (1995). Accumulation of contaminant metals in marine sediments of Halifax Harbour, Nova Scotia: environmental factors and historical trends. **Applied Geochemistry**, v. 10, p. 175-195.

BURNS, K. A.; VOLKMAN, J. K.; CAVANAGH, J.; BRINKMAN, D. (2003). Lipids as biomarkers for carbon cycling on the Northwest Shelf of Australia: results from a sediment trap study. **Mar. Chem.**, v. 80, p. 103 - 128.

CAMPBELL, I. B.; CLARIDGE, G. G. C. (1988).Landscape evolution in Antarctica.**Earth-Science Reviews**, v. 25. p. 345-353.

CANUEL, E. A.; FREEMAN, K. H.; WAKEHAM, S. G. (1997).Isotopic compositions of lipid biomarker compounds in estuarine plants and surface sediments.**Limnol. Oceanogr.**, v. 42, n. 7, p. 1570-1583.

CARREIRA, R. S.; RIBEIRO, P. V.; SILVA, C. E. M. (2009). Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. **Quim. Nova**, v. 32, n. 7, p. 1805-1811.

CHRISTODOULOU, S.; MARTY, J.; MIQUEL, J.; VOLKMAN, J. K.; RONTANI, J. (2009).Use of lipids and their degradation products as biomarkers for carbon cycling in the northwestern Mediterranean Sea.**Marine Chemistry**, v. 113, n. 1-2, p. 25-40.

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

COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALLL, M.; CATOGGIO, J. A. (1989).Determination of Hydrocarbon Sources Using *n* -Alkane and Potyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes.Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. **Environ. Sci. Technol**, v. 23, n. 7, p. 888-894.

COSTA, L. M., FRANCELINO, M. R., SCHAEFER, C. E. G. R., DIAS, L. E., BORGES JR, M., MENDONÇA, E. S. Química das águas de degelo na Ilha Rei George, Antártica. In: SCHAEFER, C. E. G. R., FRANCELINO, M. R., SIMAS, F. N. B., ALBUQUERQUE FILHO, M. R. (Eds) **Ecosistemas costeiros e monitoramento ambiental da Antártica Marítima - Baía do Almirantado, Ilha Rei George**. Viçosa. MG: NEPUT, 2004b. p 91-94

EDWARDS, H. G. M.; NEWTON, E. M.; WYNN-WILLIAMS, D. D.; LEWIS-SMITH, R. I. (2003). Non-destructive analysis of pigments and other organic compounds in lichens using Fourier-transform Raman spectroscopy: a study of Antarctic epilithic lichens. **SpectrochimicaActa Part A**, v. 59 , p. 2301-2309.

FREIRE, A. S.; ABSHER, T. M.; CRUZ-KALED, A. C.; KERN, Y.; ELBERS, K. L. (2006). Seasonal variation of pelagic invertebrate larvae in the shallow antarctic waters of Admiralty Bay (King George Island). **Polar Biol.**, v. 29, p. 294-302.

GAGOSIAN R. B.; SMITH S. O., LEE C., FARRINGTON J. W. & FREW N. M. (1980). Steroid transformations in recent marine sediments. In: Douglas, A. G. and Maxwell J. R. (eds.), **Advances in Organic Geochemistry**, Pergamon Press, Oxford, p. 407-419.

GONZÁLEZ-OREJA, J. A.; SAIZ-SALINAS, J. I. (1998). Short-term Spatio-temporal Changes in Urban Pollution by Means of Faecal Sterols Analysis. **Marine Pollution Bulletin**, v. 36, n. 11, p. 868-875.

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

GUSCHINA, I. A.; DOBSON, G.; HARWOOD, J. L. (2003). Lipid metabolism in cultured lichen photobionts with different phosphorus status. **Phytochemistry**, v. 64, n. 1, p. 209-217.

GRIMALTI, J.O.; FERNANDEZ, P.; BAYONA, J. M.; ALBAIGES, J. (1990). Assessment of fecal sterols and ketones as indicator of urban sewage inputs to coastal waters. **Environ. Sci. Technol.** v. 24, p. 357-363.

HUDSON, E. D.; PARRISH, C. C.; HELLEUR, R. J. (2001) Biogeochemistry of sterols in plankton, settling particles and recent sediments in a cold ocean ecosystem (Trinity Bay, Newfoundland). **Mar. Chem.**, v. 76, p. 253–270.

IUPAC (2002). Use of the terms “recovery” and “apparent recovery” in analytical procedures (IUPAC recommendations 2002). Preparado para publicação por: Burns, D. T.; Danzer, K.; Townshend, A. **Pureappl. Chem.**, v. 74, n. 11, p. 2201-2205.

JENG, W.; CHEN, M. (1995). Grain size effect on bound lipids in sediments off northeastern Taiwan. **Org. Geochem.** v. 23, n. 4, p. 301-310.

JENG, W. L.; HAN, B. C. (1996). Coprostanol in a Sediment Core from the Anoxic Tan-Shui Estuary, Taiwan. **Estuar. Coast. and Shelf Sci.**, v. 42, p. 727–735.

JENG, W. L.; HUH C. A. (2001). Comparative study of sterols in shelf and slope sediments off northeastern Taiwan. **Applied Geochem.**, v. 16, p. 95-108.

KAWAKAMI, S. K.; MONTONE, R. C. (2002). An efficient ethanol-based analytical

protocol to quality fecal steroids in marine sediments. **J. Brazil. Chem. Soc.** v. 13, p. 226-232.

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. **Mar. Chem.**,v. 43, p. 247–261.

LAUREILLARD, J.; PINTURIER, L.; FILLAUX, J.; SALIOT, A. (1997). Organic geochemistry of marine sediments of the Subantarctic Indian Ocean sector: Lipid classes-sources and fate. **Deep-Sea Res. Pt.II**, v. 44, n. 5, p.1085-1108.

LE BLANC, L. A.; LATIMER, J. S., ELLIS, J. T. & QUINN, J. G. (1992).The geochemistry of coprostanol in waters and surface sediments from Narragansett Bay. **Estuar.Coast.and Shelf Sci.** v. 34. p. 439-458.

LI, X.; WAI, O. W. H., LI; Y. S.; COLES, B. J.; RAMSEY, H; THORNTON, I. (2000) Heavy metal distribution in the sediment profiles of the Pearl River estuary, South China. **Appl. Geochem.**.v.15, p. 567-581.

LIPSKI, M.(1987).Variations of physical conditions andchlorophyll “a” contents in Admiralty Bay (KingGeorge Island, South Shetlands Islands, 1979). **Pol. Polar Res.** v. 4,p. 307–322.

MADEJSKI, P.; RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S. (1990) Icebergs as tracers of water movement in the Bransfield Strait. **Antarc. Sci.**, v. 2, n.3, p. 259-263.

MARTINS, C. C. (2001). **Avaliação da Introdução de Esteróis Fecais e Hidrocarbonetos Marcadores Geoquímicos em Sedimentos na Baía do Almirantado, Península Antártica.** 66 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

MARTINS, C. C.; MONTONE, R. C.; FILLMANN, G..(2007). Natural and anthropogenic sterols inputs to surface sediments of Patos Lagoon, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 18, p. 106-115.

MARTINS, C. C.; MONTONE, R. C.; GAMBA, R. C.; PELLIZARI, V. H. (2005). Sterols and fecal indicator microorganisms in sediments from admiralty bay, Antarctica. **Braz. J. Oceanogr.**v. 53, p. 1-12.

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

MATSUMOTO, G. I.; KOMORI, K.; ENOMOTO, A.; IMURA, S.; TAKEMURA, T.; OHYAMA, Y.; KANDA, H. (2006). Environmental changes in Syowa Station area of Antarctica during the last 2300 years inferred from organic components in lake sediment cores. **Polar Biosci.**, v. 19, p. 51-62.

MONTONE, R. C., MARTINS, C. C., BÍCEGO, M. C., TANIGUCHI, S., DA SILVA, D. A., CAMPOS, L. S.; WEBER, R. R. (2010). **Distribution of sewage input in marine sediments around a maritime Antarctic research station indicated by molecular geochemical indicators.**18p. Trabalho não publicado.

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

NISHIMURA, M.; KOYAMA, T. (1977). The occurrence of stanols in various living organisms and the behavior of sterols in contemporary sediments. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 41, p. 379-385.

NGUYEN, D.; A. BRUCHET, A.; ARPINO, P. (1995). Determination of sterols in sewage sludge by combined in situ trimethylsilylation/supercritical fluid extraction and CG/MS. **Environ. Sci. Technol.**, v. 29, p. 1686-1690.

NONATO, E. F.; BRITO, T. A. S.; PAIVA, P. C. P.; PETTI, M. A. V.; CORBISIER, T. N. (2000). Benthic megafauna of the nearshore zone of Martel Inlet (King George Island, South Shetland Islands, Antarctica): depth zonation and underwater observations. **Polar Biol.**, v. 23, p. 580-588.

PRUSZAK, Z. (1980). Current circulation in the water of Admiralty Bay (region of Arctowski Station on King George Island). **Pol. Polar Res.**, v. 1: p. 55-74

QIAN, Y.; JACKSON, T. (1997) **Coprostanol/sterol analysis aqueous and**

sediment samples.Standard Operating Procedures from Geochemical and Environment Research Group. RSOP-9725: p. 1-17.

RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S. (1980).Environmental conditions and the functioning of Admiralty Bay (South Shetlands Islands) as part of near shore Antarctic ecosystem. **Pol. Polar Res.**, v. 1, p. 11-27.

RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S. (1995).The Hydrography of Admiralty Bay and its inlets, coves and lagoons (King George Island, Antarctic).**Pol. Polar Res.**, v. 16, p. 61-70.

RONTANI, J. F.; BEKER, B.; VOLKMAN, J. K. (2004).Long-chain alkenones and related compounds in the benthic haptophyte *Chrysotila lamellosa* Anand HAP 17. **Phytochemistry**, v. 65, p. 117–126.

RONTANI, J-F; ZABETI, N.; WAKEHAM, S. G. (2009). The fate of marine lipids: Biotic vs. abiotic degradation of particulate sterols and alkenones in the Northwestern Mediterranean Sea. **Mar.Chem.**,v. 113, p. 9–18

ROSENBERG, R. (2001). Marine benthic faunal successional stages and related sedimentary activity. **Sci. Mar.**, v. 65, p. 107-119

SCHAEFER, C. E. G. R., SIMAS, F. N. B., ALBUQUERQUE FILHO, M. R., MICHEL, R. F. M., VIANA, J. H. M., TATUR, A. (2004).Fosfatização: Processos de formação de solos na Baía do Almirantado, implicações ambientais. In: SCHAEFER, C. E. G. R., FRANCELINO, M. R., SIMAS, F. N. B., ALBUQUERQUE FILHO, M. R. (Eds) **Ecossistemas costeiros e monitoramento ambiental da Antártica Marítima - Baía do Almirantado, Ilha Rei George**. Viçosa, MG: NEPUT, 2004b. p 47-58

SETZER, A. W.; OLIVEIRA, M. R.; FRANCELINO, M. R.; SCHAEFER, C. E. G. R.; COSTA, L. M.; BREMER, U. F. (2004). Regime climático na Baía do Almirantado: Relações com o ecossistema terrestre. In: SCHAEFER, C. E. G. R., FRANCELINO, M. R., SIMAS, F. N. B., ALBUQUERQUE FILHO, M. R. (Eds) **Ecossistemas costeiros e monitoramento ambiental da Antártica Marítima - Baía do Almirantado, Ilha Rei George**. Viçosa, MG: NEPUT, 2004b. p 1-6

SHERWIN, M. R.; VAN VLEET, E. S.; FOSSATO, V .U.; DOLCH, F. (1993). Coprostanol (5 β -cholestan-3 β -ol) in lagoonal sediments and mussels of Venice, Italy.**Mar. Pollut. Bull.**, v. 26, p. 501-507.

SIMAS, F. N. B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; ALBUQUERQUE FILHO, M. R.; FRANCELINO, M. R.; FERNANDES FILHO, E. I.; COSTA, L. M. (2008). Genesis, properties and classification of Cryosols from Admiralty Bay, maritime Antarctica. **Geoderma**, v. 144, p. 116–122.

SIMAS, F. N. B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; MELO, V. F.; ALBUQUERQUE FILHO, M. R.; MICHEL, R. F. M.; PEREIRA, V. V.; GOMES, M. R. M.; COSTA, L. M. (2007). Ornithogenic cryosols from Maritime Antarctica: Phosphatization as a soil forming process. **Geoderma**, v. 138, p. 191–203.

SPENNEMANN, D. H. R. (2007). Extreme cultural tourism from Antarctica to the Moon. **Ann. Tourism Res.**, v. 34, n. 4, p. 898-918.

TATUR, A.; MYRCHA, A.; NIEGODZISZ, J. (1997). Formation of abandoned penguin rookery ecosystems in the maritime Antarctic. **Polar Biol.**, v. 17, p. 405-417.

TERNOIS, Y.; SICRE, M.; BOIREAU, A.; BEAUFORT, L.; MIQUEL, J.; JEANDEL, C. (1998). Hydrocarbons, sterols and alkenones in sinking particles in the Indian Ocean sector of the Southern Ocean. **Org. Geochem.**, v. 28, n. 7/8, p. 498-501.

VENKATESAN, M. I.; KAPLAN, I. R. (1990). Sedimentary Coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica Basin, southern California. **Envir. Sci. Techn.**, v. 24, p. 208-214.

VENKATESAN, M. I.; MIRSADEGHI, F. H. (1992). Coprostanol as Sewage Tracer in McMurdo Sound, Antarctica. **Mar. Pollut. Bull.**, v. 25, n. 9-12, 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. **Mar. Pollut. Bull.**, v. 17, n. 12, p. 554-557.

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

VILLINSKI, J. C.; HAYES, J. M.; BRASSELL, S. C.; RIGGERT, V. L. & DUNBAR, R. B. (2008). Sedimentary sterols as biogeochemical indicators in the Southern Ocean. **Org. Geochem.**, v. 39, p. 567-588.

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

VOLKMAN, J. K. (2006). **Lipids markers for marine organic matter**. Hdb. Env.Chem. vol 2. Part N, 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 triterpene alcohols. **Org. Geochem.**, v. 11. n. 6. p. 463-477.

VOLKMAN, J. K.; BARRETT, S. M.; BLACKBURN, S. I.; MANSOUR, M. P.; SIKES, E. L., GELIN, F. (1998). Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. **Org. Geochem.**, v. 29, n. 5-7, p. 1163-1179.

VOLKMAN, J. K.; REVILL, A. T.; HOLDSWORTH, D. G.; FREDERICKS, D. (2008). Organic matter sources in an enclosed coastal inlet assessed using lipid biomarkers and stable isotopes. **Org. Geochem.**, v. 39, n. 6, p. 689-710.

VOLKMAN, J. K.; BARRETT, S. M.; DUNSTAN, G. A.; JEREY, S. W. (1993) Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. **Org. Geochem.**, v. 20, p. 7-15.

WANG, R. L.; BRASSELL, S. C.; SCARPITTA, S. C.; ZHENG, M.P.; ZHANG, S.C.; HAYDE, P. R.; MUENCH, L. M. (2004). Steroids in sediments from Zabuye Salt Lake, western Tibet: diagenetic, ecological or climatic signals? **Org. Geochem.**, v. 35, p. 157-168

WISNIESKI, E. (2009). **Esteróis marcadores geoquímicos em colunas sedimentares da Enseada Martel, Baía do Almirantado, Península Antártica** 101p. Monografia (Graduação em Oceanografia). Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná, Paraná.