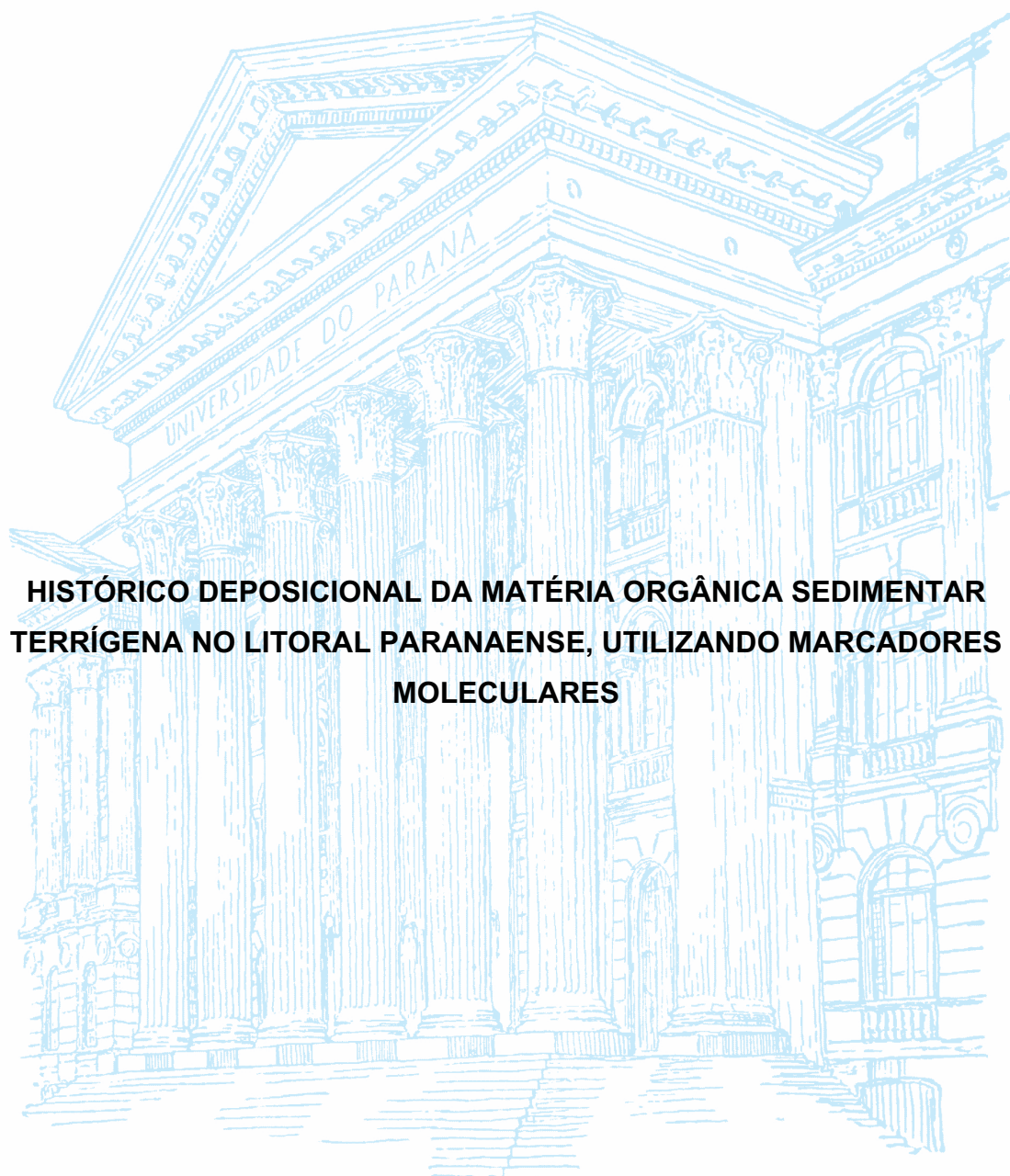


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARINES MARIA WILHELM



**HISTÓRICO DEPOSICIONAL DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR
TERRÍGENA NO LITORAL PARANAENSE, UTILIZANDO MARCADORES
MOLECULARES**

PONTAL DO PARANÁ

2017

MARINES MARIA WILHELM

**HISTÓRICO DEPOSICIONAL DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR
TERRÍGENA NO LITORAL PARANAENSE, UTILIZANDO MARCADORES
MOLECULARES**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Setor de Ciências da Terra, da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Área de concentração: Biogeoquímica e Poluição Marinha.

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins

PONTAL DO PARANÁ

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE:
UFPR / SiBi - Biblioteca do Centro de Estudos do Mar
Caroline Felema dos Santos Rocha – CRB 9/1880

W678h Wilhelm, Marines Maria
Histórico deposicional da matéria orgânica sedimentar terrígena no litoral paranaense, utilizando marcadores moleculares. / Marines Maria Wilhelm. – Pontal do Paraná, 2017. 77 f.; 29 cm.

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins

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

1. *n*-alcanos. 2. *n*-alcanóis. 3. Esteróis. 4. Isótopos estáveis. 5. Complexo estuarino - Paranaguá, Baía de (PR). 6. Baía de Guaratuba (PR). I. Título. II. Martins, César de Castro. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 551.4601




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor CIÊNCIAS DA TERRA
Programa de Pós-Graduação SISTEMAS COSTEIROS E OCEÂNICOS

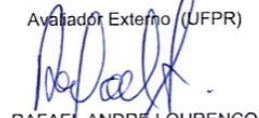
TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em SISTEMAS COSTEIROS E OCEÂNICOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MARINES MARIA WILHELM** intitulada: **Histórico deposicional da matéria orgânica sedimentar terrigena no litoral paranaense, utilizando marcadores moleculares.**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVADO.

Pontal do Paraná, 25 de Maio de 2017.


CÉSAR DE CASTRO MARTINS
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


KARINA SCURUPA MACHADO
Avaliador Externo (UFPR)


RAFAEL ANDRÉ LOURENÇO
Avaliador Externo (USP)

Dedico a todos que lutam por seus ideais.

AGRADECIMENTOS

À DEUS.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Ensino Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado.

Ao meu orientador Prof Dr. César de Castro Martins, pela oportunidade de fazer parte do LaGPoM, pela paciência, dedicação e aprendizado concedidos em minha orientação. Obrigada por tudo Prof César.

Às meninas do LaGPoM que me acompanharam ao longo do meu mestrado. Amanda, Ana Caroline, Ana Lúcia, Fernanda, Josi, Heloisa, Marina R. e Marina S., muito obrigada pela companhia, pelo conhecimento transferido, pela ajuda na parte teórica e laboratorial.

Aos professores da PGSISCO, que sempre tem algo a mais para nos ensinar. Agradeço também aos membros externos – Luis Augusto dos Santos Madureira (USFC), Marcelo da Rosa Alexandre (UFS), Michel Michaelovitch de Mahiques (USP) e Morgana Frena (UFSC) – que me avaliaram ao longo das semanas acadêmicas e ajudaram a melhorar o trabalho.

Aos professores Maikon e Leonardo, que sempre estiveram prontos para ajudar com o R, e na estatística.

À minha família, que sempre me apoiou, confiou no meu potencial e acreditou que tudo daria certo no final.

Em especial à minha Mãe, que sempre esteve ao meu lado, me apoiando e incentivando.

E a todos que, de uma forma ou outra, me ajudaram a alcançar mais um objetivo.

Três caminhos para o sucesso

- 1 - Ensinar o que se sabe = *generosidade mental*;
- 2 - Praticar o que se ensina = *coerência ética*;
- 3 - Perguntar o que se ignora = *humildade intelectual*.

Com as 03 trilhas virtuosas (generosidade mental,
coerência ética e humildade intelectual)
**alcançará o caminho
para o sucesso.**

Prof. Dr. Mario Sergio Cortella

(Palestra “Pensar e viver desde agora uma
universidade para o futuro”, 12/08/2015)

RESUMO

Entender os fatores que influenciaram a presença da matéria orgânica (MO) nos estuários se faz necessário, devido à vulnerabilidade desses ecossistemas, que estão fortemente ligados ao desenvolvimento humano por meio dos recursos (vivos, minerais e econômicos) que proporcionam. No entanto, o aumento populacional e os eventos ENOS (El Niño - Oscilação Sul) podem perturbar a dinâmica natural desses ambientes, causando mudanças no fluxo de águas, sedimentos e MO dos rios que deságuam nos estuários. Para verificar essas influências no histórico deposicional, foram analisados marcadores moleculares (*n*-alcanos, *n*-alcanóis e esteróis) e isótopos estáveis de C e N em dois estuários subtropicais (Complexo Estuarino de Paranaguá e Estuário de Guaratuba, sul do Brasil). Cada testemunho compreendeu períodos de aproximadamente 100 anos. Os resultados apresentados pelos três testemunhos deixam clara a maior influência do aporte de material terrígeno nos estuários. Com base nos resultados de correlações, verificou-se a ausência da influência dos eventos ENOS nas concentrações dos marcadores. Porém, para o crescimento populacional, obteve-se correlação moderada, indicando que houve alteração no uso dos solos decorrente das adaptações realizadas pela população para acompanhar as mudanças econômicas na região.

Palavras-chave: *n*-alcanos; *n*-alcanóis; esteróis, isótopos estáveis; Complexo Estuarino – Paranaguá, Baía de (PR); Baía de Guaratuba (PR).

ABSTRACT

It is necessary to understand the factors that influenced the presence of organic matter (OM) in estuaries due to the vulnerability of these ecosystems, which are strongly linked to human development due to the resources (living, mineral and economic) that they provide. However, population growth and ENSO events (El Niño - Southern Oscillation) can disturb the natural dynamics of these environments, causing changes in the flow of water, sediment and MO from rivers to estuaries. To verify these influences on the depositional history, molecular markers (*n*-alkanes, *n*-alkanols and sterols) and stable C and N isotopes were analyzed in two subtropical estuaries (Paranaguá Estuarine Complex and Guaratuba Estuary, southern Brazil). Each core comprised periods of approximately 100 years. The results presented by the three cores make clear the great influence of the contribution of terrigenous material in the estuaries. Based on the results of correlations, it was verified the absence of the influence of ENOS events on the concentrations of the proxies. However, for the population growth, a moderate correlation was obtained, indicating that there was alteration in the use of the soils due to the adaptations made by the population to follow the economic changes in the region.

Key-words: *n*-alkanes; *n*-alkanols; sterols; stable isotope; Paranaguá Estuarine Complex, Bay of (PR); Guaratuba Estuary (PR).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	ÁREA DE ESTUDO.....	15
2.1	CARACTERIZAÇÃO GERAL E CONDIÇÕES AMBIENTAIS	15
2.2	ASPECTOS HISTÓRICOS DA OCUPAÇÃO HUMANA REGIONAL	18
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	19
3.1	AMOSTRAGEM.....	19
3.2	COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA.....	20
3.3	MARCADORES MOLECULARES.....	20
3.4	TAXA DE SEDIMENTAÇÃO E DATAÇÃO DOS TESTEMUNHOS	22
3.5	GRANULOMETRIA	23
3.6	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	24
4	RESULTADOS	24
4.1	COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA... ..	24
4.2	MARCADORES MOLECULARES.....	28
5	DISCUSSÃO	32
5.1	ORIGEM DA MO	32
5.2	CORRELAÇÃO COM O HISTÓRICO OCUPACIONAL DA REGIÃO DE ESTUDO.....	39
5.3	EVENTOS ENOS	42
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	44
7	AGRADECIMENTOS	44
8	REFERÊNCIAS	45
9	MATERIAL SUPLEMENTAR.....	53

Histórico deposicional da matéria orgânica sedimentar terrígena no litoral paranaense, utilizando marcadores moleculares

Recent environmental and climatic changes in two South Atlantic subtropical estuaries indicated by sedimentary molecular markers and stable isotopes

Marines M. Wilhelm ^{1,2}, Ana Lúcia L.L. Dauner ¹, Ana Caroline Cabral ¹, Rubens C.L. Figueira ³, César C. Martins ^{1,2}

¹ Programa de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos da Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 61, 83255-976, Pontal do Paraná, PR, Brasil.

² Centro de Estudos do Mar da Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 61, 83255-976, Pontal do Paraná, PR, Brasil.

³ Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, Praça do Oceanográfico, 191, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil

Revista Pretendida: Science of the Total Environment (Sci Total Environ), ISSN (0048-9697). Fator de Impacto (JCR, 2016) = 4,900, Qualis CAPES = Estrato A2

1 INTRODUÇÃO

A matéria orgânica (MO) presente nos sedimentos estuarinos e/ou zonas costeiras é uma mistura composta principalmente por material terrígeno, como detritos de plantas, solo, material da bacia de drenagem (área urbana e agrícola) e de organismos aquáticos (nanoplâncton, microplâncton, bactérias entre outros) (CANUEL & HARDISON, 2016; VOLKMAN & SMITTENBERG, 2017), sendo um importante componente no estudo da evolução histórica de um ambiente (KILLOPS & KILLOPS, 1993; MEYERS, 1994; 1997; SCHULZ & ZABEL, 2006).

Os sedimentos possuem grande variabilidade em conteúdo devido a influência dos diferentes tipos de aporte e da interferência causada pela região geográfica que se encontra. Por isso acabam atuando como reservatórios de armazenamento temporário e/ou permanente de resíduos biológicos e químicos, podendo preservar o histórico das transformações do ecossistema (ESTEVES, 2011; MANAHAN, 2013).

O aporte de material continental nas zonas costeiras pode ser afetado por fatores antrópicos, que alteram a dinâmica natural de uma região quando a vegetação é removida, aumentando as taxas de erosão, e fatores naturais como mudanças na precipitação continental e a geomorfologia local, que implica em diferentes condições fisiográficas do ambiente, aspectos climáticos, tipos de solo, relevo, altitude entre outros fatores secundários (SCHULZ & ZABEL, 2006).

Nesse contexto, os estuários são ambientes vulneráveis, pois o desenvolvimento humano está fortemente ligado aos recursos (vivos, minerais e econômicos) que estes ambientes proporcionam. Contudo, o aumento populacional nas últimas décadas tem perturbado a dinâmica ambiental natural, fazendo com que o uso e a ocupação do solo sejam alterados, causando mudanças no fluxos das águas, sedimentos e MO dos rios que desaguam nos estuários (CANUEL & HARDISON, 2016).

Em virtude da quantidade significativa de carbono processada nesses ecossistemas desde a produção, transformação e o consumo da MO marinha e terrígena, se faz necessário estudar o histórico deposicional da matéria orgânica sedimentar destes ambientes de elevada relevância do ponto de vista ambiental e econômico.

Para se estabelecer o histórico deposicional do ambiente, pode-se empregar ferramentas geoquímicas, como os marcadores moleculares e indicadores da composição sedimentar da MO em nível elementar e isotópico (MEYERS, 1997).

Marcadores moleculares são compostos orgânicos que auxiliam nos estudos sobre as condições ambientais durante a deposição, soterramento e preservação da MO dos sedimentos. Possuem uma origem rastreável, alta resistência à degradação bacteriana e a transformações físico-químicas, sofrendo pouca ou nenhuma alteração, atuando como impressões digitais de origem de material sedimentar e de processos ambientais (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

As principais classes de marcadores moleculares presentes nos sedimentos podem ser diretamente relacionadas com organismos aquáticos, bactérias e plantas superiores, compondo os diferentes tipos de MO (MEYERS, 1997; FREEMAN & PANCOST, 2014). Dentre essas classes, temos os *n*-alcanos, *n*-alcanóis e esteróis.

Os *n*-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos, de cadeia linear aberta e sem ramificações, de origem biológica mais abundantes na natureza. Os *n*-alcanos podem ser classificados pelo comprimento de suas cadeias carbônicas. As cadeias curtas (*n*-C₁₅, *n*-C₁₇ e *n*-C₁₉) ocorrem em algas e bactérias, destacando o *n*-C₁₇ em sedimentos contemporâneos (VOLKMAN, 1998; ZHOU *et al.*, 2010). Já as cadeias médias (*n*-C₂₁, *n*-C₂₃ e *n*-C₂₅) estão relacionadas a macrófitas emersas e flutuantes, e as cadeias longas (*n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁) predominam nas ceras epicuticulares das folhas das plantas superiores (MEYERS, 1997; FICKEN, 2000; ZHOU *et al.*, 2010).

Os *n*-alcanóis apresentam estrutura semelhante aos *n*-alcanos, porém contêm um grupo funcional hidroxila (-OH) ligada a um carbono terminal, e reúne as características de um marcador molecular (fonte específica, estabilidade a degradação) sendo aplicado de forma complementar aos *n*-alcanos e ácidos graxos (MEYERS, 2003). Associado ao material terrígeno, predominam os *n*-alcanóis *n*-C₂₆-OH, *n*-C₂₈-OH e *n*-C₃₀-OH presentes nas ceras epicuticulares de plantas terrestres, enquanto o *n*-C₂₄-OH é um biomarcador proveniente de macrófitas submersas e cianobactérias (MEYERS, 2003; PANCOST & PAGANI, 2006).

Os esteróis são triterpenóides construídos a partir de unidades de isopreno, que é um hidrocarboneto alifático e insaturado contendo 5 átomos de carbono, responsável por formar uma diversidade de compostos cíclicos e acíclicos devido a ligações duplas e a capacidade de polimerização, formando anéis ou cadeias abertas. São moléculas essenciais aos organismos vivos, pois estão presentes em suas

membranas celulares dando rigidez a esta estrutura (KILLOPS & KILLOPS, 2005; PETERS *et al.*, 2005a).

Em relação aos esteróis sintetizados por organismos fotossintéticos, os fitoesteróis, são comumente utilizados para verificar as mudanças no aporte de MO de origem terrígena nas áreas costeiras, sendo os esteróis sitosterol (24-etil-colest-5-en-3 β -ol, C₂₉ Δ^5) e estigmasterol (24-etilcolest-5,22E-dien-3 β -ol, C₂₉ $\Delta^{5,22E}$) frequentemente associados com plantas superiores (KILLOPS & KILLOPS, 1993; BIANCHI & CANUEL, 2011). Já o esterol brassicasterol é associado a diatomáceas e cocolitoforídeos, o colesterol a algas e a animais (MEYERS, 1997).

Além do uso dos valores absolutos dos marcadores moleculares, as razões e índices também podem indicar a origem das fontes de MO. As razões e índices podem utilizar tanto *n*-alcanos como para *n*-alcanóis, por exemplo, o Índice Preferencial de Carbono (IPC), o Número Máximo de Carbono (C_{max}) e TAR (*Terrestrial Aquatic Ratio*) (MEYERS, 1997; PANCOST *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2006; ZHENG *et al.*, 2007). A aplicação desses índices e a combinação das razões entre os teores de carbono orgânico total e nitrogênio total (COT/NT) e os isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) facilitam a identificação das fontes de MO sedimentar por serem ferramentas complementares (MEYERS & ISHIWATARI, 1993; MEYERS, 1994; 1997).

Outra ferramenta utilizada na identificação da origem da MO são os isótopos estáveis. A razão isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) é baseada na discriminação (fracionamento) entre ¹²C e ¹³C, por parte do metabolismo da planta, durante a fotossíntese. Plantas C3 utilizam o Ciclo de Calvin-Benson (pela enzima rubisco), plantas C4 utilizam o Ciclo de Hatch-Slack (ácido málico) e plantas CAM utilizam o Metabolismo Ácido de Crassulácea. Plantas C3 possuem razão isotópica que varia entre -30,0 e -20,0 ‰, são plantas empobrecidas em ¹³C em relação as plantas C4 (-14,5‰ a -11,5‰) e CAM (-25,0 a -13,0‰), que são enriquecidas em ¹³C. (O'LEARY, 1981; MUCCIO & JACKSON, 2009).

Compostos orgânicos sofrem redução na concentração à medida que migram para o fundo marinho e são soterrados. Entretanto *n*-alcanos, esteróis e *n*-alcanóis apresentam relativa estabilidade, o que auxilia na caracterização geoquímica da MO em sedimentos costeiros, particularmente em colunas sedimentares, que podem fornecer registros regionais de processos naturais, das variações e oscilações

climáticas e mudanças ambientais no âmbito histórico e/ou geológico em uma escala de tempo (MARTINS & FIGUEIRA, 2008; RICHARD *et al.*, 2014).

Os marcadores moleculares associados à MO, além de indicar a origem, podem fornecer informações sobre o clima do período que foram sintetizados e posteriormente soterrados. Em locais quentes e úmidos (baixas latitudes), as cadeias carbônicas apresentam uma tendência a serem mais longas. (SCHULZ & ZABEL, 2006; ZHOU *et al.*, 2010). Além disso, clima quente favorece a atividade microbiana, o que acelera a degradação da MO (ZHOU *et al.*, 2010).

Assim, os eventos climáticos ocorridos ao longo de uma escala de tempo podem ser estudados pela determinação de marcadores moleculares. Em particular, a área de estudo está inserida na América do Sul (SSA), mais especificamente a região sul do Brasil, na qual estudos recentes têm mostrado uma possível influência dos eventos El Niño e La Niña, que atuam sobre as taxas de precipitação local (GRIMM *et al.*, 2000; SILVA *et al.*, 2015).

Considerando a versatilidade dos marcadores moleculares na caracterização dos aportes de MO e anomalias climáticas em ambientes costeiros, foi determinada as concentrações de marcadores moleculares e a composição elementar e isotópica associadas a fontes de MO de origem terrígena em testemunhos de sedimento do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) e do Estuário de Guaratuba, a fim de caracterizar as variações no aporte de material orgânico biogênico continental e relacionar os resultados obtidos com processos naturais e/ou antrópicos em uma determinada escala de tempo.

2 ÁREA DE ESTUDO

2.1 CARACTERIZAÇÃO GERAL E CONDIÇÕES AMBIENTAIS

A área de estudo é composta pelo Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) que está situado na porção norte do litoral paranaense, considerado Patrimônio Natural da Humanidade pela UNESCO por causa de sua singularidade ambiental (UNESCO, 1999), e pelo estuário de Guaratuba, localizado na porção sul do litoral paranaense que é parte da Área de Proteção Ambiental de Guaratuba (APA Guaratuba), que tem a Serra do Mar como parte de sua área, e foi objeto de tombamento no ano de 1986 (IAP, 2006) (Fig. 1A).

O CEP é subdividido no eixo Leste-Oeste (Fig. 1B), que compreende a Baía de Antonina e de Paranaguá, com dois portos situados em suas margens, sendo o Porto de Paranaguá o maior porto graneleiro da América Latina, e no eixo Norte-Sul, que compreende as Baías das Laranjeiras, Guaraqueçaba e Pinheiros, onde a pesca artesanal e a agropecuária são as atividades mais importantes (MARTINS *et al.*, 2011; 2015).

A área de estudo encontra-se adjacente à Serra do Mar, onde há uma grande variabilidade climática, de ambientes e paisagens devido à geomorfologia (PIRES *et al.*, 2005). A Serra do Mar atua como uma barreira, dificultando o avanço de massas de ar, influenciando a distribuição da umidade e a manutenção da temperatura (VANHONI & MENDONÇA, 2008).

O clima na planície litorânea é classificado, segundo Köppen, como “Cfa”, ou seja, subtropical úmido, mesotérmico com verão quente e sem estação seca definida. Os ventos predominantes são influenciados pelo alísio sudeste (PIRES *et al.*, 2005) e a temperatura média anual varia entre 19,0 °C a 21,0 °C, com mínima de 11,0 °C nas áreas mais elevadas e uma precipitação média anual de 2.200 mm em Antonina e Paranaguá e 2.300 mm para Guaratuba (VANHONI & MENDONÇA, 2008).

A Serra do Mar paranaense diferencia-se das demais feições geológicas análogas por compor a borda do planalto e apresentar setores originados por erosão diferencial. Com desnível de mais de 1.000 m entre o planalto e o nível do mar, apresenta um alto potencial erosivo nas bacias litorâneas (ANGULO *et al.*, 2006). Um exemplo desse potencial é apresentado pelas bacias de drenagem que desaguam no município de Antonina, onde as margens do CEP no eixo Leste-Oeste apresentam contribuições diferenciadas. A margem norte é responsável por cerca de 82,7 ton km⁻² a⁻¹ de material continental, atribuído a contribuição dos rios Cachoeira e Faisqueira, enquanto a margem sul possui uma contribuição de aproximadamente 176 ton km⁻² a⁻¹ referente ao rio Nhundiaquara. (CATTANI & LAMOUR, 2016).

O divisor de águas na planície litorânea paranaense se dá no extremo sul da Serra da Prata dividindo, do ponto de vista hidrográfico, entre as bacias de Paranaguá e Guaratuba (ANGULO *et al.*, 2006).

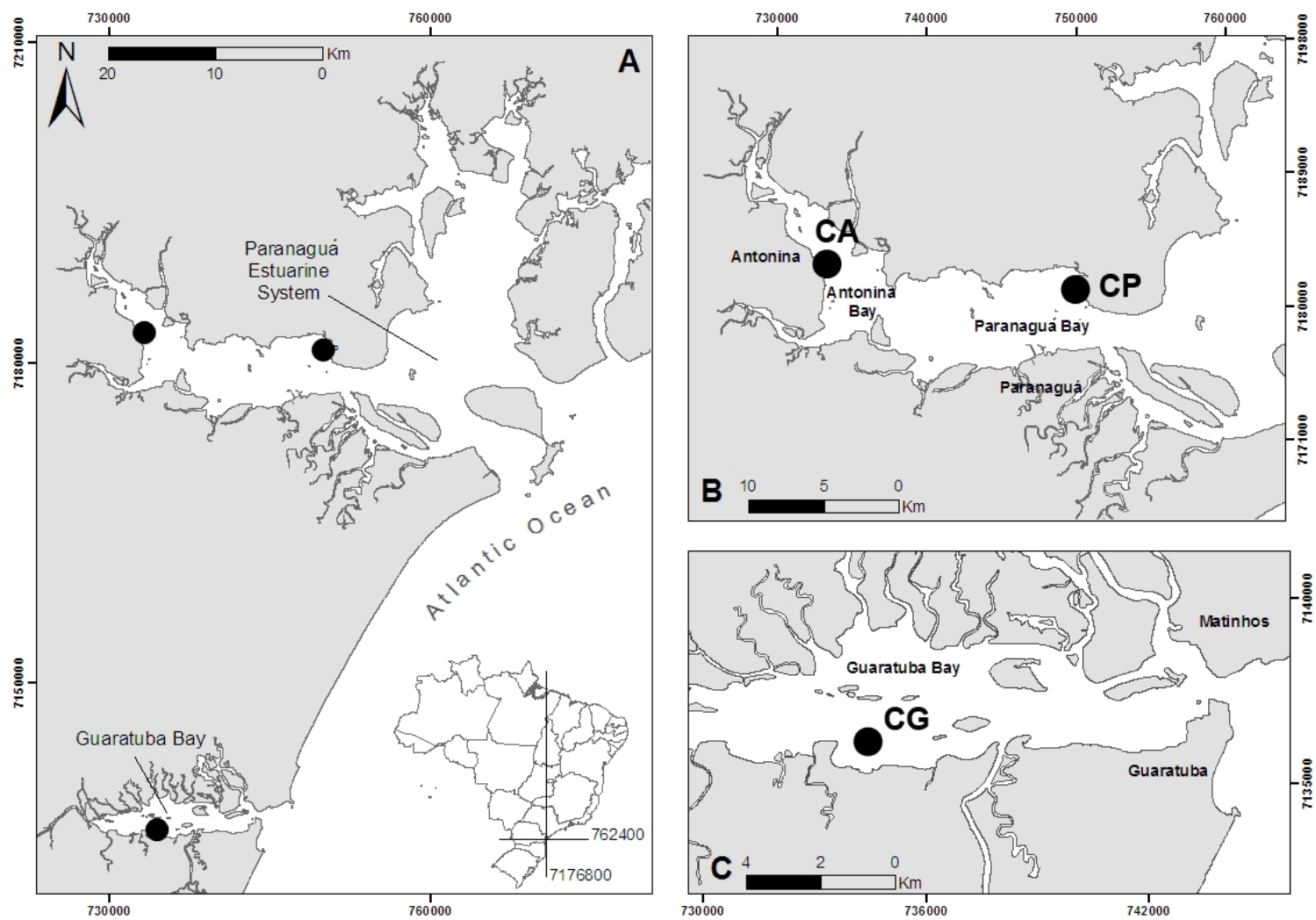


Figura 1 - Localização dos pontos amostrais (A) no CEP (B) e no Estuário de Guaratuba (C).

O estuário de Guaratuba (Fig. 1C) possui área superficial de 50,2 km², enquanto o CEP possui 551,8 km² (cerca de 11 vezes maior) (MARONE *et al.*, 2006; NOERNBERG *et al.*, 2006; 2008). Com uma vasta rede de drenagem (1,87 rios por km²), o estuário de Guaratuba possui maior densidade de drenagem do que o CEP (95 vezes maior) (MARONE *et al.*, 2006). No entanto, o CEP possui a maior área de formação pioneira de influência fluvio-marinha (manguezal/marismas) com 213 km², sendo que 57 km² estão inseridas no eixo Leste-Oeste (municípios de Antonina e Paranaguá), enquanto no estuário de Guaratuba a área coberta é de 63 km² situada em sua maioria na margem norte do estuário (PIRES *et al.*, 2005).

2.2 ASPECTOS HISTÓRICOS DA OCUPAÇÃO HUMANA REGIONAL

O uso e a ocupação dos solos nas margens do CEP e no estuário de Guaratuba datam de meados do século XVI, impulsionada pela busca de mão-de-obra indígena, resultando na descoberta de ouro nos rios que desaguam nas baías e ocasionando um movimento migratório para o litoral paranaense, com posterior declínio devido ao término do ciclo do ouro (PIERRI *et al.*, 2006; CHEMIN & ABRAHÃO, 2014). Com a fixação e aumento da população na região, iniciou-se o desmatamento de áreas de vegetação nativa para o cultivo e criação de animais (PIERRI *et al.*, 2006).

Com a implantação da estrada da Graciosa (1873) e de uma estrada de ferro (1885), tem-se o início do ciclo de extração de madeira (*Araucária angustifolia*; *Ilex paraguariensis*) e consequente exportação pelos portos de Antonina e Paranaguá (IPARDES, 1989; CHEMIN & ABRAHÃO, 2014). Devido à proximidade com a capital do Paraná e o acesso terrestre, Antonina torna-se, em 1920, o principal porto do estado e o 4º maior do país em exportação de madeira, erva-mate e café.

Mudanças na economia nacional e mundial ocorridas após Segunda Guerra Mundial, fizeram com que Paranaguá se tornasse o porto mais importante do estado no início da década de 1970, adequando-se ao acesso de navios mais modernos para o transporte de grãos, e consolidando-se no maior porto graneleiro da América Latina (PIERRI *et al.*, 2006; MARTINS *et al.*, 2010).

Guaratuba teve seu crescimento econômico retardado devido à falta de infraestrutura viária adequada. Entre 1850 e 1900, o acesso a região dava-se unicamente através da navegação costeira e/ou mista (por automóveis pela praia até a cidade de Matinhos e por barco até Guaratuba). Com a construção das 3 estradas

estaduais (Estrada do Mar, PR 407, em 1926; PR 412, no final da década de 1940, e; PR 508, Alexandra – Matinhos, em 1987) e a criação de outros acessos para a região, em 1948 (ligações entre Praia de Leste e Matinhos e de Garuva a Guaratuba), houve o crescimento urbano da região (CHEMIN & ABRAHÃO, 2014).

Atividades econômicas e a expansão populacional tiveram um grande crescimento no início da década de 1960, quando foi implantado o sistema de *ferry boat* entre Matinhos e Guaratuba e a ampliação da malha viária, ampliando o turismo e diversas atividades econômicas com outras regiões (DER, 2017).

A dinâmica demográfica do litoral paranaense é definida principalmente pelas variações na economia, sustentada pelas atividades portuárias, turismo, pesca artesanal, aquicultura, agricultura e instalações petroquímicas (PIERRI *et al.*, 2006, MARTINS *et al.*, 2015; AZEVEDO, 2016).

Dados do IBGE mostram o crescimento demográfico de Antonina, Paranaguá e Guaratuba entre o ano de 1900 (6.580, 10.075 e 2.690 habitantes por município, respectivamente) e o último censo demográfico, realizado em 2010 (18.891, 140.469 e 32.095 habitantes, respectivamente) com uma estimativa populacional de 19.418; 151.829 e 35.588 habitantes, para os três municípios em 2016, respectivamente (IBGE, 2017).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAGEM

Foram amostrados três testemunhos, sendo um na Baía de Antonina (CA, 25°27'14" S, 48°40'47" O), um na Baía de Paranaguá (CP, 25°27'55" S, 48°30'49" O) e o outro na Baía de Guaratuba (CG, 25°52'27" S, 48°39'39" O).

Os testemunhos foram coletados em novembro de 2010 (Guaratuba), e em novembro de 2013 (Antonina e Paranaguá) (Fig. 1B e 1C). A amostragem foi realizada manualmente próxima a margem na maré baixa (vazante), sendo obtidos três testemunhos por ponto amostrado (um tubo de alumínio, um de PVC e um de acrílico). As amostras destinadas à análise dos marcadores moleculares e da composição elementar (carbono orgânico e nitrogênio total) e isotópicas, foram obtidas do testemunho coletado com tubo de alumínio, enquanto os sedimentos para a

determinação da granulometria e a estimativa da taxa de sedimentação foram amostrados nos tubos de PVC e acrílico, respectivamente.

Os testemunhos CA e CP (diâmetro = 100 mm; comprimento = 30 cm) e o CG (diâmetro = 30 mm; comprimento = 35 cm), foram sub-amostrados a cada 2 cm e armazenados em recipientes de alumínio previamente limpos (calcinados em forno mufla por 4 h, 450 °C). Em seguida, as amostras foram congeladas a -20°C e na sequência foram liofilizadas, pesadas, homogeneizadas/maceradas e armazenadas em frascos de vidro até serem analisadas.

3.2 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA

Para a determinação da porcentagem de carbono orgânico total e da razão $\delta^{13}\text{C}$, foi utilizado cerca de 6-8 mg de sedimento seco descarbonatado após ataque ácido com solução de HCl 1 mol L⁻¹, conforme descrito por Costa *et al.* (2016). Para determinação da porcentagem de nitrogênio total e da razão $\delta^{15}\text{N}$, foi utilizada a mesma quantidade das análises anteriores, porém, partindo do sedimento seco (RYBA & BUGESS, 2002).

As amostras, pesadas juntamente com os padrões de calibração, foram analisadas através de um analisador elementar *EA-Costech* acoplado a um detector de espectrometria de massa de razão isotópica *Thermo Scientific Delta V Advantage Isotope ratio MS* (EA-IRMS).

A precisão analítica foi verificada através dos padrões certificados USGS-40 (L-ácido glutâmico, *United States Geological Survey*, USGS) e IAEA-600 (cafeína, *International Atomic Energy Agency*) analisados antes e após cada grupo de 40 amostras. O desvio padrão para os padrões de calibração e razões isotópicas ficou dentro do esperado, sendo igual a 0,01‰ para ambas as razões no padrão USGS-40, e, 0,03‰ para $\delta^{13}\text{C}$ e 0,09‰ para $\delta^{15}\text{N}$ no padrão IAEA-600.

O padrão utilizado como referência para os teores de carbono e nitrogênio foi o *Soil LECO* (LECO Corporation USA), cujos teores estimados são de 13,55 % e 0,81 %, respectivamente.

3.3 MARCADORES MOLECULARES

O procedimento analítico para a determinação dos *n*-alcanos, *n*-alcanóis e esteróis foi baseado no método descrito por Wisnieski *et al.* (2016).

Cerca de 10 a 20 g de sedimento seco foram extraídos em aparato Soxhlet, com 80 mL de uma mistura de *n*-hexano e diclorometano (DCM) (1:1, v/v) por 8 horas e para eliminar o enxofre presente nas amostras utiliza-se anéis de cobre imersos na mistura dentro do balão. Para cada amostra e branco de extração, foram adicionados 100 μL de uma mistura de padrões subrogados contendo 1-eicoseno e 1-hexadeceno ($50 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$) e 5 α -androstanol ($20 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$).

O extrato resultante foi concentrado até 2 mL em um evaporador rotativo a vácuo. Em seguida, foi submetido à cromatografia de adsorção em uma coluna de vidro contendo sílica (3,2 g) e alumina (1,8 g), ambas desativadas (5%), e sulfato de sódio. A fração 1 (*n*-alcanos) foi eluída com 10 mL de *n*-hexano, a fração 2 (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) foi eluída com 15 mL da mistura de DCM e *n*-hexano (3:7) (não utilizada nesse estudo) e a fração 3 (esteróis e *n*-alcanóis) foi eluída após a adição de 5 mL de uma mistura de etanol e DCM (1:9) seguida de 15 mL de etanol.

Os extratos da fração 1 foram concentrados e, em seguida, adicionou-se 100 μL de uma solução de padrão interno 1-tetradeceno ($50 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$). Para a fração 3, os extratos concentrados foram submetidos a uma reação de derivação pela adição de 50 μL de BSTFA/TMCS (99:1), deixado por 90 minutos a cerca de 65 °C em banho-maria. Em seguida, o extrato foi seco em N_2 e adicionou-se 100 μL de uma solução do padrão interno de 5 α -colestano ($20 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$).

Para a determinação dos *n*-alcanos, foram injetados 1 μL dos extratos da fração F1 em um cromatógrafo a gás (Agilent GC System 7890A Series), equipado com um detector de ionização de chama (DIC), em modo sem divisão da amostra, utilizando H_2 como gás de arraste. A coluna cromatográfica utilizada foi HP-5 Agilent 19091J-413, com dimensões de 30,0 m (comprimento) x 0,32 mm (diâmetro interno) x 0,25 μm (espessura do filme interno). A temperatura do injetor e do detector foram de 300 e 325° C, respectivamente. A programação de temperatura do forno teve início a 40° C aumentando para 60° C a uma taxa de 20° C min^{-1} , em seguida para 290° C a uma taxa de 5° C min^{-1} , permanecendo por 5 minutos e, finalmente, para 300° C a 5° C min^{-1} , permanecendo nessa temperatura por 11 minutos. O fluxo dos gases do detector foi 30 mL min^{-1} para o H_2 , 350 mL min^{-1} para o ar sintético e 30 mL min^{-1} para o N_2 .

Para a determinação dos *n*-alcanóis e esteróis, foi injetado 1 μL dos extratos da fração F3 em um cromatógrafo a gás (Agilent GC System 7890A Series), equipado

com um detector de ionização em chama (DIC) e uma coluna cromatográfica HP-5 Agilent 19091J-015, com dimensões de 50,0 m x 0,32 mm x 0,17 μm . A temperatura do injetor e detector foram semelhantes as utilizadas para os *n*-alcanos. O programa de aquecimento teve início a 40° C, aumentando para 240° C a uma taxa de 10° C min^{-1} , em seguida para 245° C a uma taxa de 0,25° C min^{-1} , permanecendo por 5 minutos nessa temperatura, e finalmente, para 300° C a 10° C min^{-1} , permanecendo nessa temperatura por 5 minutos.

A identificação dos compostos foi realizada por comparação do tempo de retenção dos picos dos padrões externos. Para a quantificação das amostras, considerou-se a área de cada composto multiplicada pelo fator de resposta do mesmo presente na curva de calibração, em relação à razão massa/área do padrão subrogado adicionado em cada amostra no início de cada extração.

O controle de qualidade baseou-se na recuperação dos padrões subrogados para cada fração e em brancos de extração, utilizados para verificar a presença de interferentes em relação aos compostos analisados.

A recuperação dos padrões sub-rogados da fração 1 para os três testemunhos variaram de 56 a 114 % (média: 81 ± 14) para o 1-hexadeceno e de 53 a 106 % (média: 87 ± 12) para o 1-eicoseno. Para a fração 3, a recuperação variou de 66 a 125 % (média: 88 ± 13) considerando os três testemunhos analisados. Os brancos de extração não apresentaram interferentes nos picos cromatográficos dos compostos alvos em níveis superiores aos aceitáveis (< 3 vezes o limite de detecção do método, LDM).

Os LDMs variaram entre 0,004 a 0,012 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média = $0,007 \pm 0,002$) para os *n*-alcanos, entre 0,011 a 0,020 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média = $0,018 \pm 0,007$) para os *n*-alcanóis e entre 0,002 a 0,006 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média = $0,005 \pm 0,002$) para os esteróis (WISNIESKI *et al.*, 2016).

3.4 TAXA DE SEDIMENTAÇÃO E DATAÇÃO DOS TESTEMUNHOS

A fim de estimar a escala de tempo coberta pelos testemunhos amostrados, a taxa de sedimentação foi obtida a partir da determinação dos radionuclídeos ^{210}Pb e ^{137}Cs por espectrometria gama com detector de Germânio hiper-puro (GMX 25190P) e um analisador multicanal SPECTRUM MASTER 92XII, da EG&G/ORTEC.

As atividades do ^{210}Pb e ^{137}Cs foram obtidas por espectrometria de raios gama com fotópico de 47 keV e 661,6 keV respectivamente, e resolução de 1,9 a 1332,40 keV. O método detalhado (calibração, eficiência de contagem de detector e erros) foi descrito por Combi *et al.* (2013a). Para determinar a eficiência de contagem do detector na região do fotópico dos radionuclídeos, foram utilizados materiais de referência da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), conforme descrito por Martins *et al.* (2015).

A taxa de sedimentação foi baseada nas medições de ^{210}Pb não suportado, assumindo que a sedimentação foi constante (concentração inicial constante, CIC), modelo descrito por Appleby & Oldfield (1978). Para validar o modelo CIC, utilizou-se do pico de ^{137}Cs encontrado no perfil dos testemunhos, que corresponde ao ápice de deposição de ^{137}Cs no hemisfério sul atribuído a testes nucleares mundiais cujo ápice ocorreu em 1963, aproximadamente (FERREIRA *et al.*, 2016).

Com base na atividade de ^{210}Pb não suportado, a taxa média de sedimentação obtida foi de $0,49 \pm 0,05$ (CA), de $0,26 \pm 0,03$ (CP) (Martins *et al.*, 2015) e $0,36 \pm 0,02$ cm ano^{-1} (CG) (Combi *et al.*, 2013b). Os períodos abrangidos pelos respectivos testemunhos foram de 1960 a 2012, 1912 a 2010 e 1925 a 2008, respectivamente.

3.5 GRANULOMETRIA

Para a análise granulométrica dos testemunhos CA e CP, utilizou-se um granulômetro por dispersão a laser *Bluwave* de marca MICROTRAC, após pré-tratamento dos sedimentos (eliminação de MO e carbonatos) pelo método de Gross (1971). As frações analisadas compreenderam as partículas entre 0,010 e 2.000 μm de tamanho, enquanto que para o testemunho CG, a análise granulométrica foi realizada por um granulômetro por dispersão a laser 1064 L de marca CILAS, após peneiramento a seco.

Os dados de granulometria foram apresentados para duas classes: finos (partículas coesivas < 0,625 mm) e areias (não coesivas > 0,625 mm) para os três testemunhos, sendo CA e CP previamente descritos por Martins *et al.* (2015) e CG por Combi *et al.* (2013b).

Resumidamente, houve predomínio de areias nos três testemunhos, sendo que para CA, a variação foi de 22,1 a 72,2 % (média = $60,4 \pm 17,9$), para CP, os

valores variaram entre 68,3 e 92,2 % (média = $79,8 \pm 6,8$) e para CG, a fração areia apresentou valor médio de $70,6 \pm 9,2$, com mínimo de 60,8% e máximo de 92,8 %.

3.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises de componentes principais (ACP) foram realizadas considerando os três testemunhos e as seguintes variáveis: $n\text{-C}_{17}$, $n\text{-C}_{23}+n\text{-C}_{25}$, $n\text{-C}_{27}+n\text{-C}_{29}+n\text{-C}_{31}$, $n\text{-C}_{16}\text{-OH}+n\text{-C}_{18}\text{-OH}$, $n\text{-C}_{24}\text{-OH}+n\text{-C}_{26}\text{-OH}$, $n\text{-C}_{28}\text{-OH}+n\text{-C}_{30}\text{-OH}+n\text{-C}_{32}\text{-OH}$, deidrocolesterol, colesterol, campesterol, estigmasterol e sitosterol, com base no tamanho das cadeias carbônicas (curtas, médias e longas) e utilizando os destaques ($n\text{-C}_{17}$ e $n\text{-C}_{16}\text{-OH}+n\text{-C}_{18}\text{-OH}$) para sedimentos contemporâneos, a fim de reduzir as informações em um número menor de componentes e discriminar as variáveis de maior influência na formação dos principais componentes gerados. A ACP foi processada no *software* R versão 0.99.902. Foram utilizadas matrizes contendo as concentrações normalizadas de todos os compostos. A partir da ACP, foram obtidos auto-valores, os quais foram analisados em função das datas estimadas.

A fim de avaliar a aplicabilidade da razão C/N como *proxy* sobre a origem da MO para o presente estudo, realizou-se a correlação linear de Pearson (r) entre COT e NT ao nível de significância ($\alpha = 0,05$) para os dados dos três testemunhos. Além disso, realizou-se correlações entre a concentração de marcadores moleculares específicos e a pluviosidade para os anos ENOS (El Niño - Oscilação Sul) e com a densidade demográfica, com o intuito de observar a influência direta destas variáveis ambientais no aporte dos marcadores orgânicos oriundo do material terrígeno.

4 RESULTADOS

4.1 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA

Os valores relativos a composição elementar e isotópica nos três testemunhos analisados, bem como da razão C/N são apresentados na Tabela 1.

Os teores de COT nos testemunhos CA, CP e CG variaram entre 3,51 a 3,97 % (média = $3,65 \pm 0,13$), de 0,71 a 1,23 % (média = $0,92 \pm 0,18$) e de 0,81 a 1,25 % (média = $1,05 \pm 0,14$), respectivamente. Já os teores de NT variaram entre 0,30 e 0,31 % (média = $0,30 \pm 0,01$), de 0,09 e 0,18 % (média = $0,14 \pm 0,03$) e de 0,08 e 0,14 % (média = $0,12 \pm 0,02$), respectivamente.

Houve correlação linear entre COT e NT somente para os testemunhos CP e CG ao nível de significância ($\alpha = 0,05$), com $r = 0,77$ ($p = 0,006$) para CP e $r = 0,58$ e ($p = 0,019$) para CG. Para CA, não houve correlação significativa ($r = 0,28$; $p = 0,396$). Os valores da razão C/N variaram de 6,44 a 10,47 (média = $7,93 \pm 1,05$) para CP, entre 6,86 e 12,45 (média = $9,96 \pm 1,20$) para CG e entre 13,30 e 14,88 ($14,00 \pm 0,57$) para CA.

Os valores das razões $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, considerando os três testemunhos analisados variaram de -27,42 a -24,98 ‰ (média = $-26,33 \pm 0,81$) e 0,46 ‰ a 3,93 ‰ ($2,35 \pm 0,84$), respectivamente.

Tabela 1. Composição elementar (COT e NT) e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e razões aplicadas entre *n*-alcanos, *n*-alcanóis e esteróis utilizadas na distinção da origem da MO sedimentar nos testemunhos estudados. COT - Carbono orgânico total; NT - Nitrogênio total; COT/NT - razão do carbono orgânico total por nitrogênio total; TAR - razão terrígena aquática ; IPC - índice preferencial de carbono; P_{aq} - Proxy aquático.

	Data estimada	Profundidade (cm)	COT (%)	NT (%)	COT/NT ¹	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	TAR ²	IPC ³	TAR ⁴	IPC ⁵	P_{aq} ⁶	TAR ⁷
CA	2012	0-2	3,97	0,31	14,9	-26,22	2,69	26,4	5,50	56,5	7,75	0,13	1,09
	2008	2-4	nd	nd	nc ^{a,b}	nd	nd	50,7	6,14	96,7	8,35	0,12	2,09
	2004	4-6	3,71	0,30	14,4	-26,35	2,82	20,5	5,46	108,1	7,86	0,12	7,54
	2000	6-8	nd	nd	nc ^{a,b}	nd	nd	68,2	5,92	115,3	8,42	0,12	4,67
	1996	8-10	3,62	0,30	14,3	-26,38	2,65	59,1	5,69	109,5	7,53	0,12	4,88
	1989	11-13	3,73	0,30	14,7	-26,49	3,00	50,3	5,95	76,0	7,74	0,13	5,54
	1983	14-16	3,60	0,31	13,4	-26,35	3,45	50,9	5,54	94,9	7,21	0,12	4,71
	1977	17-19	3,51	0,30	13,5	-26,23	3,47	70,3	5,61	80,3	7,46	0,13	5,02
	1971	20-22	3,58	0,30	14,0	-26,13	3,74	97,4	5,55	93,0	7,71	0,12	5,65
	1965	23-25	3,54	0,31	13,3	-26,24	3,47	58,6	5,68	78,6	7,08	0,13	6,30
1960	26-27	3,57	0,31	13,5	-26,37	3,66	43,8	5,91	100,4	7,14	0,12	3,47	
CP	2010	0-2	1,09	0,18	7,23	-24,98	3,93	5,22	5,66	39,6	7,76	0,09	0,93
	2002	2-4	1,19	0,17	8,27	-25,08	3,50	13,5	6,08	51,6	8,60	0,08	1,70
	1995	4-6	0,96	0,15	7,70	-25,09	1,94	7,63	5,55	41,3	8,50	0,09	1,90
	1987	6-8	0,97	0,16	6,92	-25,06	2,31	10,5	5,79	45,6	8,78	0,09	1,84
	1979	8-10	1,23	0,14	10,5	-25,58	2,55	15,7	5,72	53,9	8,43	0,09	2,06
	1968	11-13	0,79	0,13	7,40	-25,38	1,84	19,3	5,78	39,4	8,32	0,09	3,15
	1956	14-16	0,94	0,15	7,38	-25,57	2,28	6,86	4,76	49,1	9,07	0,08	4,58
	1945	17-19	0,71	0,13	6,44	-25,37	1,31	7,07	4,33	62,3	9,45	0,08	5,00
	1933	20-22	0,72	0,10	8,17	-25,10	1,65	13,9	5,56	45,8	8,45	0,08	3,00
	1922	23-25	0,71	0,09	8,98	-25,03	2,70	104,7	4,82	175,2	9,89	0,06	4,69
	1912	26-27	0,81	0,12	8,23	-25,53	1,91	214,2	4,80	89,0	9,71	0,07	4,40

Tabela 1 (continuação). Composição elementar (COT e NT) e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e razões aplicadas entre *n*-alcanos, *n*-alcanóis e esteróis utilizadas na distinção da origem da MO sedimentar nos testemunhos estudados.

	Data estimada	Profundidade (cm)	COT (%)	NT (%)	COT/NT ¹	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	TAR ²	IPC ³	TAR ⁴	IPC ⁵	P _{aq} ⁶	TAR ⁷
CG	2008	0-2	1,19	0,14	10,2	-26,59	2,77	36,2	6,37	13,5	4,99	0,09	nc ^c
	2003	2-4	0,81	0,11	8,43	-27,09	1,58	72,5	6,72	51,5	5,90	0,08	nc ^c
	1997	4-6	0,90	0,08	12,5	-26,94	2,65	69,2	6,76	62,5	9,48	0,07	nc ^c
	1991	6-8	0,86	0,11	9,19	-27,04	1,38	73,2	6,88	23,6	5,71	0,08	nc ^c
	1986	8-10	1,06	0,14	8,90	-27,33	0,46	69,0	6,89	89,5	7,19	0,06	nc ^c
	1980	10-12	1,25	0,14	10,6	-27,05	1,67	115,1	7,24	59,5	3,76	0,10	nc ^c
	1975	12-14	1,08	0,12	10,4	-27,42	1,69	74,9	8,31	30,2	5,86	0,09	nc ^c
	1969	14-16	1,11	0,13	10,1	-27,22	2,73	86,9	6,94	50,6	4,81	0,08	nc ^c
	1964	16-18	1,16	0,14	9,53	-26,96	1,07	112,2	6,55	59,2	4,72	0,09	nc ^c
	1958	18-20	1,16	0,12	10,8	-27,09	1,31	131,2	6,70	57,9	4,37	0,09	nc ^c
	1953	20-22	0,83	0,14	6,86	-26,95	1,27	70,2	7,07	27,2	5,58	0,07	nc ^c
	1947	22-24	1,19	0,14	10,0	-27,36	2,27	117,0	7,12	54,2	4,57	0,09	nc ^c
	1941	24-26	1,19	0,13	10,8	-27,26	2,65	70,5	7,20	41,7	4,73	0,10	nc ^c
	1936	26-28	1,06	0,11	10,8	-27,16	1,66	85,0	7,49	25,1	5,18	0,09	nc ^c
	1930	28-30	0,90	0,11	10,0	-27,02	2,42	114,8	7,32	41,6	3,41	0,09	nc ^c
1925	30-32	1,01	0,12	10,2	-27,03	2,17	68,6	7,29	26,1	4,11	0,11	nc ^c	

COT/NT¹ = razão atômica multiplicada por 1,167 (proporção de pesos atômicos de nitrogênio e carbono) para produzir relações atômicas C/N, possibilitando a comparação de trabalhos diferentes, segundo Meyers & Teranes (2001);

TAR² = $((n\text{-C}_{27}+n\text{-C}_{29}+n\text{-C}_{31})/(n\text{-C}_{15}+n\text{-C}_{17}+n\text{-C}_{19}))$;

IPC³ = $\{0,5*[(n\text{-C}_{25}+n\text{-C}_{27}+n\text{-C}_{29}+n\text{-C}_{31}+n\text{-C}_{33})/(n\text{-C}_{24}+n\text{-C}_{26}+n\text{-C}_{28}+n\text{-C}_{30}+n\text{-C}_{32})+(n\text{-C}_{25}+n\text{-C}_{27}+n\text{-C}_{29}+n\text{-C}_{31}+n\text{-C}_{33})/(n\text{-C}_{26}+n\text{-C}_{28}+n\text{-C}_{30}+n\text{-C}_{32}+n\text{-C}_{34})]\}$;

TAR⁴ = $((n\text{-C}_{26}\text{-OH}+n\text{-C}_{28}\text{-OH}+n\text{-C}_{30}\text{-OH})/(n\text{-C}_{14}\text{-OH}+n\text{-C}_{16}\text{-OH}+n\text{-C}_{18}\text{-OH}))$;

IPC⁵ = $[((n\text{-C}_{20}\text{-OH}+n\text{-C}_{22}\text{-OH}+n\text{-C}_{24}\text{-OH}+n\text{-C}_{26}\text{-OH}+n\text{-C}_{28}\text{-OH})+(n\text{-C}_{22}\text{-OH}+n\text{-C}_{24}\text{-OH}+n\text{-C}_{26}\text{-OH}+n\text{-C}_{28}\text{-OH}+n\text{-C}_{30}\text{-OH}))/((n\text{-C}_{21}\text{-OH}+n\text{-C}_{23}\text{-OH}+n\text{-C}_{25}\text{-OH}+n\text{-C}_{27}\text{-OH}+n\text{-C}_{29}\text{-OH})+(n\text{-C}_{23}\text{-OH}+n\text{-C}_{25}\text{-OH}+n\text{-C}_{27}\text{-OH}+n\text{-C}_{29}\text{-OH}+n\text{-C}_{31}\text{-OH}))]$;

P_{aq}⁶ = $[(n\text{-C}_{22}\text{-OH}+n\text{-C}_{24}\text{-OH})/(n\text{-C}_{22}\text{-OH}+n\text{-C}_{24}\text{-OH}+n\text{-C}_{26}\text{-OH}+n\text{-C}_{28}\text{-OH}+n\text{-C}_{30}\text{-OH})]$;

TAR⁷ = [(estigmasterol+sitosterol)/(colesterol+brassicasterol)];

LDM = limite de detecção do método;

nc^a = TOC <LDM; **nc^b** = TN <LDM; **nc^c** = brassicasterol não foi determinado no testemunho CG;

4.2 MARCADORES MOLECULARES

As concentrações de *n*-alcanos, *n*-alcanóis e esteróis totais bem como as concentrações individuais dos compostos analisados são apresentadas como Material Suplementar (Tabelas S1 a S9). Os perfis dos marcadores moleculares foram normalizados por COT, mas como não houve discrepância entre as tendências de ambos perfis (normalizados e não normalizados), manteve-se os perfis sem normalização para CA, CP e CG (Material Suplementar, Fig. S1). As distribuições médias dos *n*-alcanos, *n*-alcanóis e esteróis individuais e os respectivos desvios padrão, considerando todas as seções dentro de um mesmo testemunho são apresentadas na Figura 2.

Os maiores valores de *n*-alcanos totais foram verificados no testemunho CA (28,1 a 44,0 $\mu\text{g g}^{-1}$; média = $33,0 \pm 4,0$), seguido de CP (6,04 a 12,98 $\mu\text{g g}^{-1}$; média = $8,58 \pm 2,12$) e CG (4,00 a 8,84 $\mu\text{g g}^{-1}$; média = $6,28 \pm 1,68$) (Tabelas S1 a S3). O *n*-alcano com maior abundância nos três testemunhos foi o *n*-C₂₉, seguido dos demais *n*-alcanos de cadeias longas com número ímpar de átomos de carbono (Fig. 2).

O perfil do testemunho CA teve uma distribuição relativamente constante, exceto em 5 cm (2004), CP apresentou oscilações nas seções superiores a 15 cm de profundidade (1956), onde se verificou um pico de concentração (10,43 $\mu\text{g g}^{-1}$) inferior apenas ao valor encontrado em 3 cm (2002) (12,98 $\mu\text{g g}^{-1}$). Já no perfil de CG, observou-se uma redução nas concentrações dos marcadores após de 1964 (17cm) (Fig S1).

Diferentes razões aplicadas entre marcadores orgânicos individuais como IPC (Índice Preferencial de Carbono), TAR (*Terrestrial Aquatic Ratio*) e P_{aq}, foram utilizadas na distinção da origem da MO sedimentar nos testemunhos estudados e os valores são apresentados na Tabela 1.

Os valores de IPC, utilizando *n*-alcanos individuais, variaram entre 5,46 a 6,14 (média = $5,72 \pm 0,21$), entre 4,33 a 6,08 (média = $5,35 \pm 0,54$) e 6,37 a 8,31 (média = $7,05 \pm 0,44$), para CA, CP e CG, respectivamente.

Os valores do TAR, utilizando *n*-alcanos individuais, para os testemunhos CA, CP e CG variaram entre 20,6 a 97,4 (média = $54,2 \pm 20,1$), de 5,22 a 214,2 (média = $38,1 \pm 61,9$) e de 36,2 a 131,2 (média = $85,4 \pm 24,6$), respectivamente.

As concentrações de *n*-alcanóis totais nos testemunhos CA, CP e CG variaram entre 27,7 a 43,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média = $34,6 \pm 3,7$), de 7,24 a 16,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média = $11,5 \pm 2,8$) e de 9,51 a 16,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média = $13,4 \pm 2,0$), respectivamente (Tabelas S2, S5 e S8).

Os compostos *n*-C₂₈-OH e *n*-C₃₀-OH foram os mais abundantes nos testemunhos CA e CG, com relativa alternância entre eles nas diferentes camadas destes testemunhos. No entanto, no testemunho CP, o composto que predominou em todas as camadas sedimentares foi o *n*-C₃₀-OH seguido dos demais *n*-alcanóis de cadeia longa e número par de átomos de carbono (Fig. 2).

O perfil de *n*-alcanóis em CA manteve uma distribuição relativamente constante exceto em 3 cm (2007) com um pico de concentração. No perfil CP a maior concentração está na amostra superficial (2009), e um outro pico de concentração em 9 cm (15,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 1979). No perfil CG o maior valor foi encontrado na profundidade de 9 cm (1989), enquanto no restante do testemunho as concentrações permaneceram relativamente constantes.

Os valores de IPC, utilizando *n*-alcanóis individuais, para os testemunhos CA, CP e CG variaram entre 7,08 a 8,42 (média = $7,66 \pm 0,42$), entre 7,76 a 9,89 (média = $8,81 \pm 0,62$) e entre 3,41 a 9,48 (média = $5,27 \pm 1,41$), respectivamente (Tabela 1).

Os valores do TAR, utilizando *n*-alcanóis individuais, para os testemunhos CA, CP e CG variaram entre 56,5 a 115,3 (média = $91,7 \pm 16,6$), de 39,4 a 175,2 (média = $63,0 \pm 38,0$) e de 13,5 a 89,5 (média = $44,6 \pm 19,0$), respectivamente.

Os valores de P_{aq} para os testemunhos CA, CP e CG variaram, em uma faixa restrita de valores, de 0,12 a 0,13 (média = $0,12 \pm 0,01$); de 0,06 a 0,09 (média = $0,08 \pm 0,01$) e de 0,06 a 0,11 (média = $0,09 \pm 0,01$), respectivamente (Tabela 1).

As concentrações de esteróis totais são apresentadas nas Tabelas S7 a S9. As concentrações de esteróis totais variaram de 3,56 a 13,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média = $6,50 \pm 2,95$), entre 0,97 e 7,59 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média = $3,12 \pm 1,99$) e de 0,93 a 1,34 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média = $1,07 \pm 0,11$) para os testemunhos CA, CP e CG, respectivamente.

Os perfis de esteróis CA, CP E CG apresentaram as maiores concentrações nas seções de topo e níveis praticamente constante nas seções mais profundas dos testemunhos.

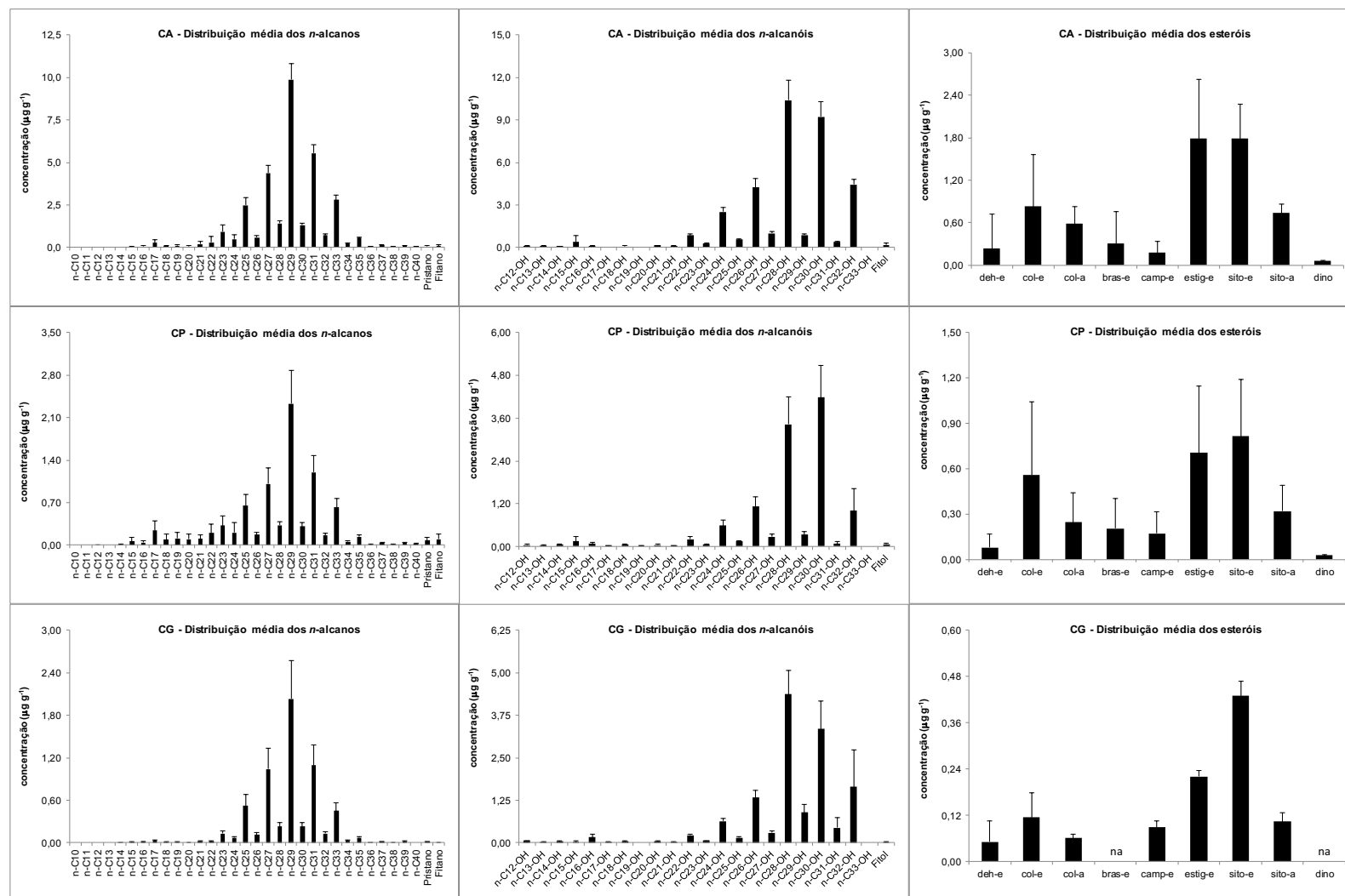


Figura 2 - Distribuição média de *n*-alcanos, *n*-alcanóis e esteróis individuais nos três testemunhos analisados.

na: não analisado; **deh-e**: dehidrocolesterol; **col-e**: colesterol; **col-a**: colestanol; **bras-e**: brassicasterol; **camp-e**: campesterol; **estig-e**: estigmasterol; **sito-e**: sitosterol; **dino**: dinosterol

Os compostos sitosterol ($29\Delta^5$) e estigmasterol ($29\Delta^{5,22E}$) foram os esteróis mais abundantes nos testemunhos estudados. O colesterol ($27\Delta^5$) foi o terceiro esterol mais abundante na maioria das seções dos testemunhos analisados, sendo o mais abundante nas camadas superficiais dos testemunhos CA e CP.

Com base na literatura (MEYERS, 1997; MARTINS *et al.*, 2011; VOLKMAN & SMITTENBERG, 2017) e na correlação realizada entre os esteróis, os compostos estudados neste trabalho que indicam fonte de MO terrígena, foram o estigmasterol e o sitosterol ($r = 0,88$, $p < 0,001$; $r = 0,90$, $p < 0,001$, considerando as amostras de CA e CP, respectivamente). Já o colesterol e o brassicasterol foram selecionados como indicadores de MO marinha ($r = 0,92$, $p < 0,001$; $r = 0,98$, $p < 0,001$ considerando as amostras de CA e CP, respectivamente) (MEYERS, 1997; VOLKMAN, 2016; VOLKMAN & SMITTENBERG, 2017).

O índice TAR, frequentemente associado ao *n*-alcanos e *n*-alcanóis, foi obtido para os esteróis, após a distinção de fontes entre os diferentes compostos (Tabela 1). Os valores de TAR, para os testemunhos CA e CP variaram de 1,09 a 7,54 (média = $4,63 \pm 1,75$), e entre 0,93 e 5,00 (média = $3,02 \pm 1,37$), respectivamente. Para o testemunho CG, o índice não foi determinado, devido a ausência de determinação do brassicasterol.

A análise da ACP resultou em dois eixos principais que, juntos, explicaram 80,0% da variância (Eixo 1 = 61,5%, Eixo 2 = 18,9%), quando considerados os dados dos três testemunhos e diferentes marcadores moleculares selecionados (Material Suplementar, Fig. S2). A partir da análise dos três testemunhos individualmente e considerando as mesmas variáveis, observou-se que os dois eixos principais responderam com 75,1% (Eixo 1 = 45,3%, Eixo 2 = 29,8 %), 84,9% (Eixo 1 = 67,1%, Eixo 2 = 17,8 %) e 59,2% (Eixo 1 = 37,1%, Eixo 2 = 22,1 %) da variação total para testemunhos CA, CP e CG, respectivamente (Fig. S3 a S5).

Considerando uma ACP para cada testemunho, foram obtidos os auto-valores das amostras para os dois primeiros eixos. Cada eixo esteve relacionado com mais de uma variável descritora. Assim, foram selecionadas apenas as variáveis que apresentaram correlação acima de 80% (Tabela S10). No caso do Eixo 1, CP apresentou auto-valores positivos para as amostras referentes a partir da década de 1960 até o ano da coleta, e valores baixos em direção a base. Tendência inversa foi observada para o testemunho CG. Em CA, valores mais baixos ocorreram em períodos anteriores a 2003. O Eixo 2 de todos os testemunhos apresentou alta

variabilidade nas seções de topo, enquanto que valores relativamente constantes ocorrerem da base até meados de 1990 (Fig. 3).

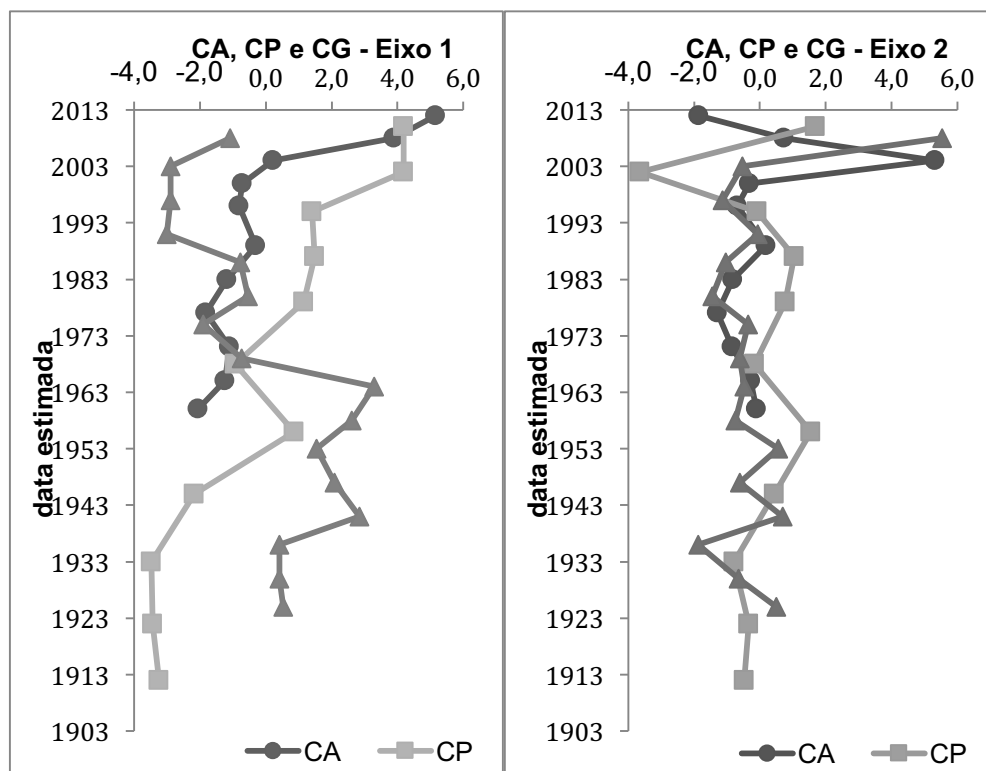


Figura 3 - Perfis verticais dos autovalores obtidos das ACPs para os testemunhos CA, CP e CG em função da data estimada das seções analisadas.

5 DISCUSSÃO

5.1 ORIGEM DA MO

A análise elementar da MO, utilizando COT e NT por meio da razão C/N, tem sido empregada para verificar a contribuição da MO terrígena ou marinha em sedimentos marinhos, sendo que valores da razão C/N > 15,0 indicam plantas terrígenas, pois são ricas em celulose e pobres em proteínas, enquanto valores de razão C/N entre 4,0 e 10,0 são associados a algas, devido a sua relativa abundância de proteínas (MEYERS *et al.*, 1994, 1997).

Com base nos resultados obtidos pelos valores da razão C/N (Tabela 1), os testemunhos CP e CG apresentaram MO associada a algas, com uma discreta contribuição de plantas vasculares, nas seções com valores superiores a 10,0. Em geral, o aporte de matéria orgânica terrígena para sedimentos de ambientes costeiros, como estuários, é bastante significativo (PANCOST & BOOT, 2004), entretanto,

alterações no ecossistema podem levar a um aumento na produtividade primária em detrimento ao aporte terrígeno (FISHER *et al.*, 2003). Porém, o tipo da matriz sedimentar onde ocorre a deposição tem grande influência sobre a preservação desses registros e, conseqüentemente, da fonte de MO para estes sistemas (MEYERS *et al.*, 1997).

No testemunho CA, os teores de COT e NT não apresentaram correlação linear significativa ($r = 0,28$; $p = 0,396$), limitando a aplicação da razão como *proxy* de fonte de MO e indicando a necessidade do uso de outros parâmetros para corroborar a mistura de fontes no testemunho, conforme indicada pela razão C/N.

Em relação à razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$, as faixas de valores atribuídas ao domínio de plantas C3 variam entre -30,0 e -20,0 ‰, pois são mais empobrecidas em ^{13}C em relação a outros vegetais como as plantas C4 (-14,5‰ a -11,5‰) e CAM (-25,0 a -13,0‰), devido a uma maior discriminação quanto a assimilação do ^{13}C (O'LEARY, 1981; MUCCIO & JACKSON, 2009). A faixa de valores observadas nos três testemunhos indicam que a origem da MO sedimentar é tipicamente terrígena (Tabela 1).

A faixa atribuída à MO terrígena para a razão $\delta^{15}\text{N}$ é de -6,0 a 18,0 ‰, com valor médio de 3,0 ‰, enquanto a MO marinha apresenta um valor médio de 8,0 ‰. Ou seja, pode haver sobreposição nos valores apresentados por organismos marinhos (zooplâncton, algas e fitoplâncton) e plantas superiores, reforçando a necessidade de outros *proxies* como as razões C/N e $\delta^{13}\text{C}$ para uma interpretação mais precisa (FOGEL & CIFUENTES, 1993; MEYERS & ISHIWATARI, 1993). Considerando que em todos os testemunhos, os valores encontrados foram próximos a 4,0‰ (Tabela 1), é difícil atribuir uma fonte específica (marinha ou terrígena) utilizando apenas este parâmetro (SCHOENINGER & DENIRO, 1984; MEYERS & ISHIWATARI, 1993).

Com base nos gráficos entre as razões isotópicas e a razão C/N (Fig. 4), nota-se o predomínio de MO terrígena nos três testemunhos, porém com diferenças entre os testemunhos, como mostra os gráficos entre as razões isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{15}\text{N}$). Uma discreta separação entre os testemunhos, indicado pelos valores da razão $\delta^{13}\text{C}$ sugere fontes terrígenas distintas. Ainda, há influência de organismos zooplânctônicos em CA na base do testemunho e em duas seções de topo de CP, onde os valores de $\delta^{15}\text{N}$ estão entre 3,0 e 4,0. Outra distinção ocorre quando se associa razão C/N

vs $\delta^{15}\text{N}$, onde CP e CG se distingue de CA, devido a MO associada a algas e evidenciada pela razão C/N.

Os três testemunhos possuem influências distintas na composição da MO terrígena, conforme mostra Figura 4. CA possui maior influência fluvial, pois está próximo a montante do estuário, CP está mais próximo da jusante, por isso tem uma influência marinha maior que CA. A localização de CG é próxima a margem sul do estuário, onde recebe maior influência fluvial do que marinha.

Diferentes razões envolvendo marcadores orgânicos são empregadas para atribuir as fontes da MO sedimentar. O IPC é uma razão fundamentada na predominância de cadeias carbônicas ímpares e/ou pares na distribuição de *n*-alcanos e/ou *n*-alcanóis, respectivamente, que permite diagnosticar a origem da MO. Em se tratando dos *n*-alcanos, valores de IPC > 4,0, indicam predomínio de material terrígeno, enquanto que baixos valores de IPC, aproximadamente 1,00, sugerem MO proveniente de algas e bactérias, em sedimentos não contaminados com petróleo e derivados (BRAY & EVANS, 1961; FREEMAN & PANCOST, 2014).

Os valores de IPC obtidos para as amostras dos três testemunhos foram superiores a 4,30 sugerindo material terrígeno como fonte predominante da MO sedimentar em todos os locais e profundidades (Tabela 1).

O sinal de material terrígeno foi corroborado a partir da avaliação do IPC calculado a partir das concentrações dos *n*-alcanóis, sendo que os valores mais elevados ocorreram em CP e em CA, o que pode ser explicado pela localização desses pontos próximo as margens do estuário e pelo fato de que a maré vazante do CEP pode não ser suficiente para exportar o sedimento de origem fluvial para fora do estuário, ficando aprisionado entre a foz do rio Nhundiaquara e a cidade de Paranaguá, devido a Zona Máxima de Turbidez presente no estuário nessa região, e que atua como armadilha de sedimentos (CUNHA *et al.*, 2015). No testemunho CG, foram verificados valores mais baixos em relação a CA e CP, indicando uma maior contribuição, porém discreta, de MO autóctone, particularmente nas seções de 28-30 cm e 10-12 cm (IPC entre 3,00 e 4,00) (Tabela 1)

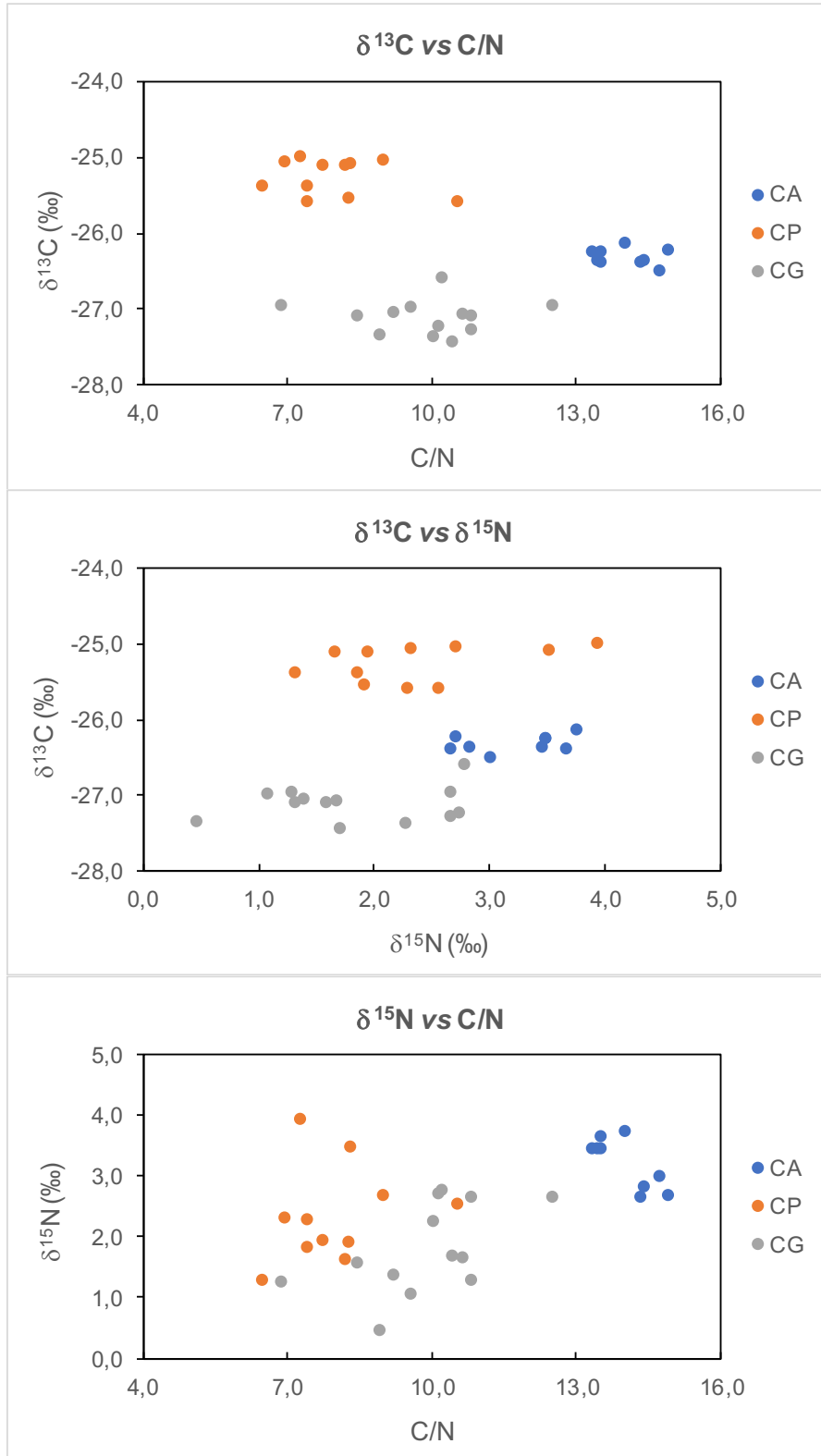


Figura 4 - Gráficos entre as razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e razão C/N para amostras dos testemunhos CA, CP e CG.

A razão TAR auxilia no diagnóstico da origem da MO, pois é obtida entre compostos de cadeias carbônicas longas, associados a fontes terrígena sobre compostos de cadeias curtas, relacionados a origem marinha, sendo normalmente calculada com *n*-alcanos e *n*-alcanóis (BOURBONNIERE & MEYERS, 1996; MEYERS, 1997). Os valores do índice TAR, considerando os *n*-alcanos e também os *n*-alcanóis, foram muito superiores a 1,00 (Tabela 1), indicando o predomínio da MO terrígena em relação a MO aquática, corroborando os dados de IPC.

Porém, os valores de TAR para *n*-alcanos e *n*-alcanóis, quando relativamente altos podem estar associados à degradação dos compostos de cadeias curtas, durante e após a deposição, já que são mais lábeis que os compostos de cadeias longas, e sofrem pouca ou nenhuma alteração devido a sua estabilidade (MEYERS, 1993; MEYERS, 1997).

Tipicamente, o índice TAR é calculado com base em *n*-alcanos e *n*-alcanóis. No entanto, os valores podem ser superestimados quando ocorre a degradação dos compostos de cadeias curtas. Por causa da característica mais refratária dos esteróis em relação aos *n*-alcanos e *n*-alcanóis de cadeias curtas, sugere-se uma adaptação do índice TAR. Para os compostos indicadores de MO terrígena, foram selecionados o estigmasterol e o sitosterol, enquanto o colesterol e o brassicasterol foram selecionados como indicadores de MO marinha (MUDGE & NORRIS, 1997; MEYERS, 1997; MARTINS *et al.*, 2011; VOLKMAN, 2016; VOLKMAN & SMITTENBERG, 2017). Os baixos níveis de coprostanol encontrados por CABRAL *et al* (em preparação), indicam que o colesterol presente no estuário é de origem marinha.

Assim, o índice TAR para esteróis foi calculado pela fórmula $TAR = (\text{estigmasterol } (29\Delta^{5,22E}) + \text{sitosterol } (29\Delta^5)) / (\text{colesterol } (27\Delta^5) + \text{brassicasterol } (28\Delta^{5,22}))$. Neste sentido, valores acima de 2,0 foram atribuídos neste trabalho ao predomínio de compostos provenientes de fontes terrígenas, em virtude dos compostos terrígenos possuírem o dobro dos compostos marinhos, enquanto valores abaixo de 0,5 foram atribuídos a uma maior contribuição de MO marinha, devido os compostos marinhos estarem em quantidades superiores (o dobro) dos compostos terrígenos.

Os valores apresentados pelo TAR para esteróis nos testemunhos CA e CP, corroborou os resultados obtidos pelo IPC e pelo TAR calculado para *n*-alcanos e *n*-alcanóis. Contudo, mostrou uma tendência de acréscimo gradativo de MO marinha após 1945 no testemunho CP. As adequações realizadas no porto de Paranaguá para

receber navios de maior calado durante a década de 1950 (PIERRI *et al.*, 2006; MARTINS *et al.*, 2010), pode ter contribuído para a resuspensão do material orgânico sedimentado que, dispersado na baía, disponibilizou nutrientes antes imobilizados, beneficiando a produção primária.

O índice P_{aq} é calculado pela razão entre *n*-alcanóis de cadeia mediana com número par de átomos de carbono (*n*-C₂₂-OH e *n*-C₂₄-OH), característicos de macrófitas (em ambientes terrestre) e algas marinhas (em ambientes marinhos), sobre os *n*-alcanóis de cadeia carbônica par mediana e longa (*n*-C₂₂-OH a *n*-C₃₀-OH), característicos das plantas superiores (FICKEN *et al.*, 2000). Para este índice, os valores inferiores a 0,10 são associados a MO de plantas terrestres, enquanto valores entre 0,10 e 0,40 sugerem mistura de fontes de MO (macrófitas emersas e plantas superiores) e superiores a 0,40 são típicos de MO autóctone (macrófitas submersas e flutuantes, fitoplâncton e/ou algas marinhas) (FICKEN *et al.*, 2000). Os valores encontrados nos três testemunhos ficaram restritos à faixa de 0,06 a 0,13, indicando predomínio de fonte terrígena de MO, corroborando os resultados obtidos para IPC e TAR.

A distribuição individual dos marcadores orgânicos analisados (Fig. 2) confirma o predomínio de material terrígeno nos três testemunhos analisados. Os compostos mais abundantes foram o *n*-alcano *n*-C₂₉, os esteróis sitosterol (29 Δ^5) e estigmasterol (29 $\Delta^{5,22E}$) e os *n*-alcanóis *n*-C₂₈-OH e *n*-C₃₀-OH. Esses compostos estão presentes nas ceras epicuticulares das folhas das plantas superiores, mas pode recobrir outras partes das plantas também como flores, hastes, frutos, entre outros, mantendo o balanço hídrico da planta (EGLINTON & HAMILTON 1967; MEYERS, 1997; MUDGE *et al.*, 1997). Dentre as plantas superiores que se encontram no entorno dos estuários estudados pode-se citar *Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa*, *Rhizophora mangle* que compõem a vegetação fluviomarinha (PIRES *et al.*, 2005; BELLIGOTTI *et al.*, 2007; RANJAN *et al.*, 2015; MADI *et al.*, 2016).

De modo geral os índices utilizados para os testemunhos CA, CP e CG, indicam a predominância da MO de origem terrígena, com alguma influência de MO autóctone em seções específicas, particularmente, nas camadas superficiais dos testemunhos onde esteróis tipicamente marinhos foram detectados em maiores concentrações.

A análise de componentes principais (ACP) também indicou a maior influência de MO terrígena nos três testemunhos analisados (Fig. S1). De modo geral, a ACP mostra que o testemunho CA possui as maiores concentrações dos marcadores

terrígenos, enquanto o testemunho CP apresentou uma maior heterogeneidade de fontes, sendo influenciada por material alóctone e autóctone (Fig. S1).

No testemunho CA (Fig. S3), as amostras mais próximas a base foram agrupadas, sugerindo uma maior similaridade entre estas amostras, devido à correlação negativa com as variáveis colesterol, campesterol, estigmasterol e deidrocolesterol que apresentaram $r > 0,80$ ($p < 0,001$, $\alpha = 0,05$) com o Eixo 1. Isso sugere um possível efeito dos processos de degradação da MO, alterando a composição dos substratos mais antigos, principalmente os compostos lábeis (MEYERS, 1993; MEYERS, 1997), e indicando um aumento da contribuição dessas variáveis nos extratos superficiais (Fig. 4). Já o Eixo 2, apresentou valores constantes para as amostras anteriores a 2000. Nas seções mais recentes, destaca-se um valor mais elevado, influenciado pelos *n*-alcanos de cadeias carbônica longa e esteróis ($29\Delta^{5,22E}$ e $29\Delta^5$).

O testemunho CP (Fig. S3) mostrou grande variabilidade dentre as amostras, sendo que as variáveis responsáveis por indicar diferentes fontes de MO foram correlacionadas como o Eixo 1, com $r > 0,80$ ($p < 0,001$; $\alpha = 0,05$), sendo elas campesterol, colesterol, deidrocolesterol, sitosterol, estigmasterol, $n\text{-C}_{27}+n\text{-C}_{29}+n\text{-C}_{31}$ e $n\text{-C}_{17}$. O aporte do material das bacias de drenagem contém MO terrígena e nutrientes, que devem favorecer a produção primária autóctone. Desta forma, o sinal da MO terrígena aprisionada nos estuários se mistura com o sinal da MO aquática. Ainda, a variação dos autovalores apresentada pelo Eixo 1 sugere uma possível degradação da MO, visto que os autovalores positivos, relacionados com maiores concentrações dos marcadores estudados ocorreram nas seções mais recentes e tendência oposta ocorreu nas seções de base do testemunho. Os autovalores negativos sugerem a degradação da MO, oriundo da maturidade do sedimento, visto que a MO aquática é mais facilmente remineralizada e, conseqüentemente, é menos preservada no sedimento, o contrario do que ocorre com a MO terrígena que sofre menor remineralização e é incorporada em maior abundância aos sedimentos (BURDIGE, 2007) (Fig. 4).

O testemunho CG (Fig. S5), também mostrou grande variabilidade entre as diferentes seções, porém com uma separação mais clara das variáveis por origem da MO. No Eixo1, os autovalores negativos indicam menores concentrações de marcadores terrígenos (Fig. 4). Já os autovalores positivos, que compõem as amostras de base do testemunho, mostraram as maiores concentrações de

marcadores terrígenos, podendo estar associado ao processo de deposição e acumulação da MO terrígena nos sedimentos, sabidamente mais efetivo em sistemas estuarinos do que os macadores mais lábeis de cadeias carbônicas mais curtas (MEYERS, 1997; BURDIGE, 2007).

5.2 CORRELAÇÃO COM O HISTÓRICO OCUPACIONAL DA REGIÃO DE ESTUDO

As análises dos dados sobre ocupação humana nos municípios das regiões de estudo indicam relativo crescimento populacional entre os anos de 1900 e 2016 (Fig. S5). No entanto, considerando a extensão territorial dos municípios (Antonina, Paranaguá e Guaratuba) e o uso atribuído a essas áreas, foi possível verificar que as áreas destinadas a zona agrícola e/ou pecuária e a zona urbana, possuem pouca relevância, pois apresentam juntas 3,04%, 5,84% e 4,47% do total da área para CA, CP e CG, com uma porcentagem de área vegetada de 91,6 % 59,6 % e 91,0 %, respectivamente (Tabela S11) (PIRES *et al.*, 2005; IPARDES, 2017).

A Figura 5 mostra a variação dos *n*-alcanos e *n*-alcanóis totais em função do número de habitantes no período analisado. Houve correlação significativa entre estes parâmetros para os testemunhos CP e CG ao nível de significância $\alpha = 0,05$, com $r = 0,72$ ($p = 0,029$) para CP, e $r = -0,71$ ($p = 0,031$) para CG). Para o testemunho CA não houve correlação significativa ($r = 0,32$ e $p = 0,389$). Apesar do *p*-valor ser significativo, a falta de dados populacionais estimados entre os censos durante o período de 1900 a 1990 permite uma avaliação apenas qualitativa das tendências apresentadas.

Apesar das fontes similares de *n*-alcanos e *n*-alcanóis, não houve correlação significativa entre os *n*-alcanóis totais e o aumento populacional (CA, $r = 0,39$, $p = 0,293$; CP, $r = 0,35$, $p = 0,351$ e CG, $r = -0,55$, $p = 0,120$).

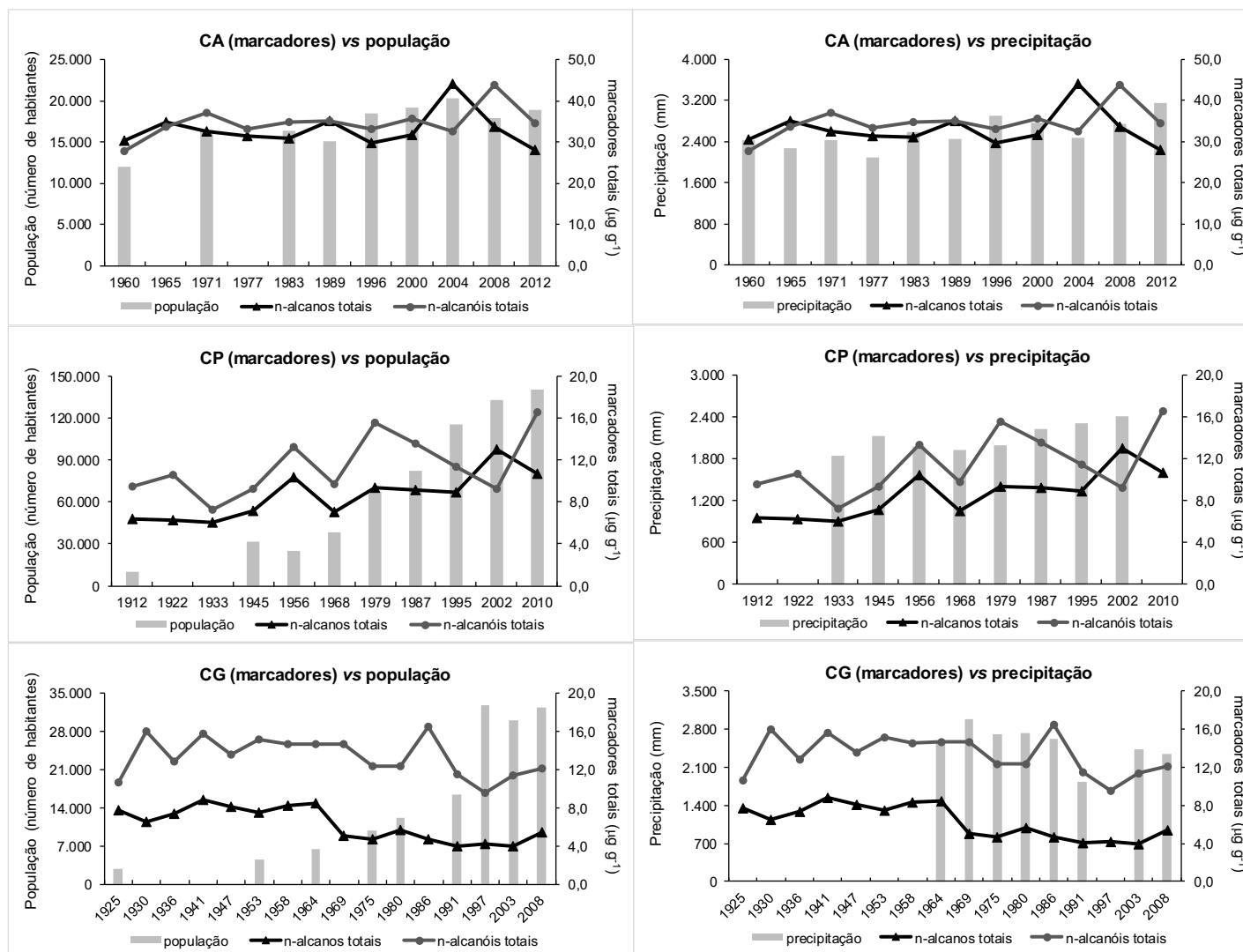


Figura 5 – Gráficos das variações de *n*-alcenos e *n*-alcenóis totais em função da população e da precipitação (em mm) na escala de tempo estudada, para os três testemunhos analisados.

Houve correlação significativa entre os *n*-alcanos de origem terrígena (*n*-C₂₇; *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁) em função do número de habitantes no período analisado. Os testemunhos que obtiveram correlação foram CP e CG ao nível de significância $\alpha = 0,05$, com $r = 0,70$ ($p = 0,035$) para CP, e $r = - 0,74$ ($p = 0,024$) para CG). Para o testemunho CA não houve correlação significativa ($r = 0,20$ e $p = 0,598$).

Houve ausência de correlação entre *n*-alcanóis de origem terrígena (*n*-C₂₈-OH; *n*-C₃₀-OH e *n*-C₃₂-OH) em função do aumento populacional (CA, $r = 0,36$, $p = 0,337$; CP, $r = 0,31$, $p = 0,414$ e CG, $r = - 0,47$, $p = 0,196$).

A correlação negativa entre os *n*-alcanos totais e a população residente em Guaratuba pode ter como causas fatores externos àqueles associados ao histórico de ocupação urbana. Um dos fatores que pode explicar o aumento dos *n*-alcanos totais seria o ciclo de extração da *Ilex paraguariensis* que predominou na região desde do final do século XIX e ápice entre 1930 a 1950, sem necessariamente resultar em um aumento populacional de mesma magnitude (IPARDES, 1989; PIERRI, 2003; CHEMIN & ABRAHÃO, 2014). Assim, a supressão vegetal na região serrana, no período anterior a 1960 podem ser apontadas como fator causador por este aumento da MO terrígena. Fato esse somatório dos *n*-alcanos terrígenos (*n*-C₂₇; *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁), pois obteve correlação negativa e seguiu o padrão *n*-alcanos totais.

Em Paranaguá, é possível notar um aumento no aporte de material terrígeno após 1945, época de transição econômica, implantação de marinas e iate clubes nas margens do CEP, além da reformulação do porto de Paranaguá, adequando-o aos novos navios graneleiros para transporte de grãos e desbancando o porto de Antonina, o principal porto do estado até este período (PIERRI *et al.*, 2006; MARTINS *et al.*, 2010). O aumento populacional que ocorreu após 1950 na cidade de Paranaguá influenciou a expansão da área urbana da cidade, que pode explicar um discreto aumento na concentração de *n*-alcanos totais. Esse aumento está relacionado ao predomínio dos *n*-alcanos de origem terrígena na composição dos *n*-alcanos totais como realçado pela correlação ($r = 0,70$ ($p = 0,035$)).

Em Antonina, não houve correlação significativa entre a concentração de *n*-alcanos totais e os *n*-alcanos de origem terrígena com a população. A população de Antonina cresceu relativamente pouco durante esse período (Fig. S6), e os altos valores dos marcadores ao longo de todo o testemunho podem estar associados a outros fatores, visto que a supressão vegetal deve ter ocorrido de forma gradativa,

sem causar grande impacto pontual no aporte temporal de material terrígeno para a região.

5.3 EVENTOS ENOS

A definição de El Niño mais utilizada na literatura científica é dada pela *Japan Meteorological Agency* (JMA), a qual é baseada na região conhecida como Niño3 (4° N – 4° S e 90° - 150° O), onde é analisada a média mensal da temperatura da superfície do mar (TSM) em *grids* de 2° x 2°, e calculada a média das anomalias mensais para a região.

A permanência da anomalia mensal acima de + 0,5° para TSM, por cinco meses consecutivos ou mais e abrangendo setembro, outubro e novembro, indica um evento El Niño e o oposto (anomalia abaixo de -0,5°), indica um evento La Niña (TRENBERTH, 1996,1997; GRIMM & TEDESCHI, 2009). Ou seja, a interação oceano-atmosfera pode ser positiva quando está relacionada ao aumento anormal da TSM (El Niño), ou pode ser negativa, quando ocorre a queda da TSM (La Niña). Períodos neutros, onde os valores permanecem entre -0,5° e +0,5° também podem ocorrer (GRIMM & TEDESCHI, 2009). Caso essas interações atmosféricas sejam pronunciadas, elas podem chegar às camadas superiores da atmosfera, produzindo uma perturbação no clima regional e global, além de mudar os padrões dos ventos e alterar regimes de chuvas nas médias latitudes (30° N a 30° S) (GRIMM & TEDESCHI, 2006). O ano começa a ser contado a partir de agosto (0) do ano que se inicia o evento e termina em julho (+) do ano seguinte, devido ao ciclo médio do ENOS (GRIMM & TEDESCHI, 2009; GRIMM, 2010).

Não houve correlação significativa entre *n*-alcanos e *n*-alcanóis totais e a pluviosidade utilizada para anos ENOS (definido de agosto a julho) para os testemunhos analisados. Os coeficientes de correlação obtidos para *n*-alcanos totais para CA, CP e CG foram $r = -0,39$ ($p = 0,235$); $r = 0,67$ ($p = 0,066$) e $r = 0,28$ ($p = 0,492$), respectivamente, ao nível de significância $\alpha = 0,05$. A ausência de correlação entre os *n*-alcanóis totais e a pluviosidade para anos ENOS também foi verificada (CA, $r = 0,27$, $p = 0,412$; $r = 0,02$, $p = 0,959$; CG, $r = 0,41$, $p = 0,308$) (Fig. 5 e Tabela S15). No entanto, vale ressaltar que os dados de pluviosidade não são completos, apresentando lacunas variando de 1 a 2 anos podendo chegar até 35 anos sem dados (Tabelas S12 a S14), o que limita uma comparação mais quantitativa.

Não houve correlação entre os *n*-alcanos de origem terrígena (*n*-C₂₇; *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁) e *n*-alcanóis de origem terrígena (*n*-C₂₈-OH; *n*-C₃₀-OH e *n*-C₃₂-OH) e a pluviosidade para anos ENOS. Os coeficientes de correlação obtidos para *n*-alcanos de origem terrígena para CA, CP e CG foram $r = 0,54$ ($p = 0,087$); $r = 0,60$ ($p = 0,112$) e $r = 0,31$ ($p = 0,452$), respectivamente, ao nível de significância $\alpha = 0,05$. Já os coeficientes de correlação obtidos para *n*-alcanóis de origem terrígena para CA, CP e CG foram $r = 0,23$ ($p = 0,50$); $r = 0,04$ ($p = 0,924$) e $r = 0,25$ ($p = 0,459$), respectivamente.

Em anos de evento El Niño, quando é esperado um aumento na temperatura e na pluviosidade, esperava-se um aumento nas concentrações dos marcadores terrígenos devido ao *runoff* continental em maior intensidade em direção aos estuários. Já em anos de La Niña, quando ocorre a redução da precipitação e da temperatura, esperava-se uma redução no aporte de MO terrígena. No entanto, a limitação na resolução do registro sedimentar deve considerar a ocorrência de mais de um evento ENOS no intervalo coberto por cada seção do testemunho (Tabela S15). Essa limitação é observada mesmo no testemunho CA, onde a taxa de sedimentação local é relativamente mais alta ($0,49 \pm 0,05$) se comparadas a CP e CG ($0,26 \pm 0,03$ e $0,36 \pm 0,02$ cm a⁻¹, respectivamente).

Considerando a resolução temporal coberta pelos testemunhos e o registro pluviométrico disponível, os eventos ENOS que ocorreram no intervalo de tempo abrangido pelos testemunhos parecem não terem influenciado no ciclo de vida das plantas superiores, no que diz respeito a produção de MO e, conseqüentemente, na síntese dos marcadores orgânicos específicos. A localização da área de estudo é protegida pela Serra do Mar, e menos sujeita a eventos climáticos extremos, resultando em uma estabilidade climática, sem grandes amplitudes na temperatura e precipitação (GRIMM et al., 1998; VANHONI & MENDONÇA, 2008; REBIOTA et al., 2010), prevenindo grandes alterações na composição, produção e transporte dos marcadores analisados. Além disso, o litoral paranaense sofre influências de outros sistemas atmosféricos atuantes na região como as frentes frias, ciclones, complexos convectivos de mesoescalas (CCMs), bloqueios atmosféricos, zona de convergência do Atlântico Sul (ZCAS), entre outros (GRIMM et al., 1998; REBIOTA et al., 2010).

No entanto, trabalhos realizados em regiões afastadas do litoral paranaense, tem apresentado evidências que comprovam a influência dos eventos ENOS em curta escala de tempo, como por exemplo, registros consistentes entre o aumento da

descarga do Rio Paraná, afluente do Rio da Plata, com eventos El Niño, nas inundações registradas no período de 1982/1983 e de 1997/1998 (CAMILLONI & BARROS, 2000, 2003).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em linhas gerais, os três testemunhos apresentam predomínio de matéria orgânica de origem terrígena, a qual é corroborada pela predominância de *n*-alcanos e *n*-alcanóis de cadeia carbônica longa, esteróis C₂₉, além da composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$).

Com a determinação dos *n*-alcanos, foi possível observar a influência do uso e a ocupação dos solos nos testemunhos CP e CG, desde que consideradas as áreas do entorno da baía e das bacias de drenagem. Porém, uma relação direta entre os eventos ENOS e a distribuição temporal dos marcadores moleculares não foi clara, o que pode ser justificado em função das características geomorfológicas da região de estudo, ao posicionamento da Serra do Mar em relação ao litoral paranaense que ameniza eventos extremos.

A limitada resolução temporal, tanto dos testemunhos sedimentares quanto de dados primários como as taxas de precipitação, juntamente com a ocorrência de mais de um evento ENOS no mesmo intervalo de sedimento amostrado podem dificultar a identificação da relação entre distribuição de marcadores moleculares e eventos climáticos. Assim, existe a necessidade de estudos com uma resolução temporal maior, a fim de confirmar se os eventos ENOS exercem um papel modificador na dinâmica ambiental do litoral sul do Brasil.

7 AGRADECIMENTOS

M. M. Wilhelm agradece à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de Mestrado, C. C. Martins agradece ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo auxílio financeiro (448945/2014-2), pela Bolsa de Produtividade em Pesquisa (305734/2014-8). Os autores agradecem Dr. Rafael André Lourenço, da Universidade de São Paulo (USP) e Dr^a. Karina Scupura Machado, da Universidade Federal do Paraná (UFPR) pela

contribuição na avaliação preliminar deste artigo e Dr. Maikon Di Domenico pelo auxílio nas análises estatísticas.

8 REFERÊNCIAS

- ANA (Agência Nacional de Águas). 2017. Relatório de Alturas mensais de precipitação. Disponível em :<<http://www.sih-web.aguasparana.pr.gov.br/sih-web/gerarRelatorioAlturasMensaisPrecipitacao.do?action=carregarInterfaceInicial>> Acesso em março/2017.
- ANGULO, R.J., SOARES, C.R., MARONE, E., SOUZA, M.C., ODRESKI, L.L.R., NOERNBERG, M.A. 2006. Paraná. In: **Erosão e progradação do litoral brasileiro**. MUEHE, D. (org.).Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 476p.
- BELLIGOTTI, F.M., CARREIRA, F.M., SOARES, M.L.G. 2007. Contribuição ao estudo do aporte de matéria orgânica em sistemas costeiros: hidrocarbonetos biogênicos em folhas de mangue. **Geochemical Brasilienses** 21, 71-85.
- BOURBONNIERE, R.A., MEYERS, P.A. 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography** 41, 352-359.
- BRAY, E.E., EVANS, E.D. 1961. Distribution of *n*-paraffin as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 22, 2-15.
- APPLEBY, P.G., OLDFIELD, F. 1978. The calculation of Lead-210 dates assuming constant rate of supply ²¹⁰Pb to sediment. **Catena** 5, 1-8.
- AZEVEDO, N.T. 2016. A vulnerabilidade social dos municípios do litoral do Paraná: construção do Índice de Vulnerabilidade Social (IVS) com base nos dados dos setores censitários IBGE 2010. **Guaju - Matinhos** 2, 89-124.
- BALHANA, A.P., MACHADO, B.P., WESTPHALEN, C.M. 1969. **História do Paraná**. 1 ed. Curitiba: Grafipar, 277p.
- BIANCHI, T.S.; CANUEL, E.A. 2011. **Chemical biomarkers in aquatic ecosystems**. Princeton, NJ: Princeton University Press, 392p.
- BURDIGE, D.J. 2007. Preservation of organic matter in marine sediments: controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets? **Chemical Reviews** 107, 467-485.
- CABRAL, A.C.; STARK, J.S.; KOLM, H.E. and MARTINS, C.C. (em preparação). A critical evaluation of faecal indicator bacteria (FIB) and chemical markers as potential indicators of sewage contamination in subtropical estuaries.

- CÂMARA MUNICIPAL DE GURATUBA. 2011. **História do município**. Disponível em: <<http://www.camaraguaratuba.pr.gov.br/component/content/category/8-guaratuba.html>> . Acesso em: março/2017.
- CAMILLONI, I., BARROS, V. 2000. The Paraná River response to El Niño 1982-1983 and 1997-98 events. **Journal of Hydrometeorology** 1, 412-430.
- CAMILLONI, I., BARROS, V. 2003. Extreme discharge events in the Paraná River and their climate forcing. **Journal of Hydrometeorology** 278, 94-106.
- CANUEL, E.A., HARDISON, A.K. 2016. Sources, Ages, and Alteration of Organic Matter in Estuaries. **Annual Reviews** 8, 409-434.
- CATTANI, P.E., LAMOUR, M.R. 2016. Considerations regarding the sedimentation rates along the E-W axis of the Paranaguá Estuarine Complex: a bathymetric approach. **Journal of Coastal Research**, 32, 619-628.
- CHEMIN, M., ABRAHÃO, C.M.S. 2014. Integração territorial do litoral do Estado do Paraná (Brasil): Transportes, balnearização e patrimonialização na formação e dinâmica do espaço turístico. **RA'EGA - O Espaço Geográfico em Análise** 32, 212-239.
- COMBI, T., TANIGUCHI, S., FERREIRA, P.A.L., MANSUR, A.V., FIGUEIRA, R.C.L., MAHIQUES, M.M., MONTONE, R.C., MARTINS, C.C., 2013a. Source and temporal patterns of polychlorinated biphenyls around a large South American Grain - Shipping Port (Paranaguá Estuarine System; Brazil). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** 64, 573-582.
- COMBI, T., TANIGUCHI, S., FIGUEIRA, R. C.L., MAHIQUES, M.M., MARTINS, C.C. 2013b. Spatial distribution and historical input of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from a subtropical estuary (Guaratuba Bay, SW Atlantic). **Marine Pollution Bulletin** 70, 247-252.
- COSTA, E.S.; GRILO, C.F.; WOLFF, G.A.; THOMPSON, A.; FIGUEIRA, R.C.L.; SÁ, F.; NETO, R.R. 2016. Geochemical records in sediments of a tropical estuary (Southeastern coast of Brazil). **Regional Studies in Marine Science** 6, 49-61.
- CUNHA, C.L.N., SCUDELARI, A.C., ROSMAN, P.C.C. 2015. Uso de técnicas de modelagem para avaliar o transporte de sedimentos no Complexo Estuarino de Paranaguá. **VIII Congresso sobre Planejamento e Gestão Costeiras dos Países de Expressão Portuguesa**. Disponível em: <http://www.aprh.pt/ZonasCosteiras2015/pdf/3A7_Artigo_083.pdf> Acesso em: abril/2017.
- DER (Departamento de Estradas de Rodagem). 2017. **Ferry Boat**. Disponível em: <<http://www.der.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=74>> Acesso em: março/2017.
- EGLINTON, G. HAMILTON, R.J. 1967. Leaf epicuticular waxes. **Science** 156, 1322 - 1335.

- ESTEVEES, F.A. 2011. **Fundamentos da limnologia**. 3.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 826 p.
- FERREIRA, P.A.L., FIGUEIRA, R.C.L., SIEGLE, E., NETO, N.E.A., MARTINS, C.C., SCHETTINI, C.A.F., MACIEL, P.M., RODRIGUEZ, F.G., MAHIQUES, M.M. 2016. Using a cesium-137 (¹³⁷Cs) sedimentary fallout record in the South Atlantic Ocean as a supporting tool for defining the Anthropocene. **Anthropocene** 14, 34-45.
- FICKEN, K.J., LI, B., SWAIN, D.L., EGLINTON, G. 2000. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/ floating freshwater aquatic macrophytes. **Organic Geochemistry** 31, 745-749.
- FISHER, E., OLDFIELD, F., WABE, R., BOYLE, J., APPLEBY, P., WOLFF, G.A. 2003. Molecular marker records of land use change. **Organic Geochemistry**, 34, 105-119.
- FOGEL, M.L., CIFUENTES, L.A. 1993. Isotope fractionation during primary production. In: ENGEL, M.H., MACKO, S.A. (eds). **Organic Geochemistry**: principles and applications. New York, Springer Science Business Media, 862p.
- FREEMAN, K.H., PANCOST, R.D. 2014. Biomarkers for terrestrial plants and climate. p. 395-416. In: FALKOWSKI, P., FREEMAN, K.H. (eds.) Vol. 12 - Organic Geochemistry. In: HOLLAND, H.D.; TUREKIAN, K.K. (Editors-in-chief). **Treatise on Geochemistry**. 2nd Ed., Amsterdam, USA, Elsevier Ltd.
- GRIMM, A.M., BARROS, V.R.; DOYLE, M.E. 2000. Climate Variability in Southern South America Associated with El Niño and La Niña Events. **Journal of Climate**, 13, 35 - 58.
- GRIMM, A.M.; FERRAZ, S.E.T., GOMES, J. 1998. Precipitation anomalies in Southern Brazil associated with El Niño and La Niña events. **Journal of Climate** 11, 2863-2880.
- GRIMM, A.M., BARROS, V.R.; DOYLE, M.E. 2000. Climate Variability in Southern South America Associated with El Niño and La Niña Events. **Journal of Climate** 13, 35-58.
- GRIMM, A.M., TEDESCHI, R.G. 2006. Episódios El Niño e La Niña e a frequência de eventos extremos de precipitação no Brasil: análise no litoral da região sul. Disponível em: <<http://www.cbmet.com/cbm-files/14-fb4c5a75d0bc0d154ec4dec722427473.pdf>>. Acesso em: agosto/2016.
- GRIMM, A.M., TEDESCHI, R.G. 2009. ENSO and extreme rainfall events in South America. **Journal of Climate** 22, 1589-1609.
- GROSS, M.G., 1971. Carbon Determination. In: CARVER, R.E. (Ed.). **Procedures in Sedimentary Petrology**, Wiley: New York, 573-596.

- IAP (Instituto Ambiental do Paraná), 2006. Plano de Manejo da Área de Proteção Ambiental de Guaratuba. Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Plano_de_Manejo/APA_Guaratuba/Plano_de_Manejo_APA_de_Guaratuba.pdf>. Acesso em setembro/ 2016.
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). 2017. Censos demográficos de 1872 - 2010. Disponível em: <<http://biblioteca.ibge.gov.br/>>. Acesso em: fevereiro/2017.
- IPARDES (Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social). 2001. **Zoneamento da Área de Proteção Ambiental de Guaraqueçaba**. Curitiba: IPARDES, 150 p.
- IPARDES (Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social). 1989. **APA de Guaraqueçaba: caracterização socioeconômica dos pescadores artesanais e pequenos produtores rurais**. Curitiba: IPARDES, 87 p..
- IPARDES (Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social). 2017. **Cadernos Municipais**. Disponível em: <http://www.ipardes.pr.gov.br/index.php?pg_conteudo=1&cod_conteudo=30> Acesso em: abril/2017.
- KILLOPS, S.D., KILLOPS, V.J. 1993. **An introduction to organic geochemistry**. New York: Longman Scientific & Technical,. 265 p..
- KILLOPS, S.D. & KILLOPS, V.J. 2005. **Introduction to organic geochemistry**. 2nd ed. Blackwell Publishing Ltd., 406p.
- LANA, P.C., MARONE, E., LOPES, R.M. 2001. The subtropical Estuarine Complexo of Paranaguá Bay, Brazil. In: SEELIGER, U., KJERFVE, B. (eds.). **Coastal Marine Ecosystems of Latin America**. p.131-145.
- MADI, A.P.L.M.; BOEGER, M.R.T.; LARCHER, L.; PELOZO, A.; SERENESKI, C.; REISSMANN, C. B.; PADIAL, A.A. 2016. Estrutura do componente de regeneração natural e arbóreo de dois manguezais no Estado do Paraná. **Ciência Florestal**, Santa Maria, 26, 159-170.
- MANAHAN, S.E. 2013. **Química Ambiental**. 9.ed. Porto Alegre: Bookman, 912 p.
- MARONE, E. CAMARGO, R. 1994. Marés meteorológicas no litoral do Estado do Paraná: o evento de 18 de agosto de 1993. **Neritica** 8, 73-85.
- MARONE, E., NOERNBERG, M.A., Dos SANTOS, I., LAUTERTE, L.F., ANDREOLI, O.R., BUBA, H., FILL, H.D. 2006. **Journal of Coastal Research** 3, 1879- 1883.
- MARTINS, C.C., FIGUEIRA, R.C.L. 2008. Emprego de colunas sedimentares em estudos do histórico da poluição ambiental. In: POLETO, C. (Org.). **Ambiente e Sedimentos**. 1ed.: ABRH - Associação Brasileira de Recursos Hídricos, v. 1, p. 109-148.

- MARTINS, C.C., BRAUN, J.A.F., SEYFFERT, B.H., MACHADO, E.C., FILLMANN, G. 2010. Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary (Paranaguá estuarine system, Brasil). **Marine Pollution Bulletin** 60, 2137-2143.
- MARTINS, C.C., SEYFFERT, B.H., BRAUN, J.A.F., FILLMANN, G. 2011. Input of organic matter in a large South American tropical estuary (Paranaguá Estuarine System, Brazil) indicated by sedimentar sterols and multivariate statistical approach. **Journal of the Braziliam Chemical Society** 22, 1585 -1594.
- MARTINS, C.C., DOUMER, M.E., GALLICE, W.C., DAUNER, A.L., CABRAL, A.C., CARDOSO, F.D., DOLCI, N.N., CAMARGO, L.M., FERREIRA, P.A.L., FIGUEIRA, R.C.L., MANGRICH, A.S. 2015. Coupling spectroscopic and chromatographic techniques for evaluation of the depositional history of hydrocarbons in a subtropical estuary. **Environmental Pollution** 205, 403- 414.
- MEYERS, P.A., ISHIWATARI, R. 1993. Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry** 20, 867-900.
- MEYERS, P.A., EADIE, B.J. 1993. Sources, degradation and recycling of organic matter associated with sinking particulares in Lake Michigan. **Organic Geochemistry** 20, 4-56.
- MEYERS, P.A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology** 114, 289-302.
- MEYERS, P.A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic process. **Organic Geochemistry** 27, 213-250.
- MEYERS, P.A. 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of example's from the Laurentian Great Lakes. **Organic Geochemistry** 34, 261-289.
- MEYERS, P.A. & TERANES, J.L. 2001. Sediment organic matter. In: LAST, W.M. & SMOL, J.P. (eds.), 2001. **Tracking environmental change using lake sediments. Vol. 2** : Physical and Geochemical Methods. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands.
- MUCCIO, Z., JACKSON, G.P. 2009. Isotope ratio mass spectrometry. **Analyst**, 134, 213-222.
- MUDGE, S.M., NORRIS, C.E. 1997. Lipid biomarkers in the Conwy Estuary (North Wales, U.K.): a comparison between fatty alcohols and sterols. **Marine Chemistry** 57, 61-84.
- NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) Past ENSO Years. Disponivel em: <https://www.esrl.noaa.gov/psd/enso/past_events.html> Acesso em: março/2017.

- NOERNBERG, M.A., LAUTERT, L.F.C., ARAÚJO, A.D., MARONE, E., ANGELOTTI, R., NETTO JR, J.P.B., KRUG, L.A., 2006. Remote Sensing and GIS integration for modeling the Paranaguá estuarine complex-Brazil. **Journal of Coastal Research** 39, 1627-1631.
- NOERNBERG, M.A., ANGELOTTI, R., CALDEIRA, G.A., SOUSA, A.F.S. 2008. Determinação da sensibilidade do litoral paranaense à contaminação por óleo. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology** 12, 49-59.
- O'LEARY, M.H., 1981. Carbon isotope fractionation in plants. **Phytochemistry** 20, 4, 553-567.
- PANCOST, R.D., BOOT, C.S. 2004. The paleoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. **Marine Chemistry** 92, 239 -261.
- PANCOST, R.D., PAGANI, M. 2006. Controls on the carbon isotopic compositions of lipids in marine environments. In: VOLKMAN, J.K. (Ed.), *Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA. The Handbook of Environmental Chemistry. Volume 2.* Springer-Verlag, Berlin, 209-249.
- PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M., 1993. **The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments.** New Jersey: Prentice - Hall, Inc. 363 p.
- PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M. 2005a. **The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history.** 2nd Ed. Cambridge, UK, Cambridge University Press. 471p..
- PETERS, K.E., WALTERS, C.C., and MOLDOWAN, J.M. 2005b. **The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history.** 2nd. Cambridge, UK, Cambridge University Press. 1155p.
- PIERRI, N. 2003. O litoral do Paraná: entre a riqueza natural e a pobreza social. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, 8, 25-41.
- PIERRI, N., ANGULO, R.J., SOUZA, M.C., KIM, M.K. 2006. A ocupação e o uso do solo no litoral paranaense: condicionantes, conflitos e tendências. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**.13, 137-167.
- PIRES, P.T.L., ZILLI, A.L., BLUM, C.T. 2005. **Atlas da Floresta Atlântica no Paraná.** Curitiba: SEMA/ Programa Proteção da Floresta Atlântica - Pró – Atlântica, 104 p.
- RANJAN, R.K., ROUTH, J., KLUMP, J.V., RAMANATHAN, A.. 2015. Sediment biomarker profiles trace organic matter input in the Pichavaram mangrove complex, Southeastern India. **Marine Chemistry** 171, 44-57.
- REBOITA, M.S., GAN, M.A., ROCHA, R.P., AMBRIZZI, T. 2010. Regimes de precipitações na América do Sul: Uma revisão bibliográfica. **Revista Brasileira de Meteorologia** 25, 185-204.

- RICHARD, E.C., HAMACHER, C., FARIAS, C.O., DORE, M.P., RIBEIRO, N.C.M., PASSOS, M.A., MARTINHO, P.F., GODOY, J.M., CARREIRA, R.S. 2014. Historical evolution of organic matter accumulation in a coastal bay in the SW Atlantic, Brazil: use of sterols and *n*-alcohols as molecular markers. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 25, 1380-1390.
- RYBA, S.A., BURGESS, R.M. 2002. Effects of sample preparation on the measurement of organic carbon, hydrogen, nitrogen, sulphur, and oxygen concentrations in marine sediments. **Chemosphere** 48, 139 -147.
- SCHOENINGER, M.J., DENIRO, M. 1984. Nitrogen and carbon isotope composition of bone collagen from marine and terrestrial animals. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 48, 625-639.
- SCHULZ, H.D., ZABEL, M. 2006. **Marine Geochemistry**. 2.ed. Berlin: Springer, 574 p.
- SILVA, W.L., DEREZYNSKI, C., CHANG, M., FREITAS, M., MACHADO, B.J., TRISTÃO, L., TUGGERI, J. 2015. **Revista Brasileira de Meteorologia** 3, 181-194.
- TRENBERTH, K.E. 1996. The definition of El Niño. **Bulletin of the American Meteorological Society** 1, 6-8.
- TRENBERTH, K. E. 1997. The definition of El Niño. **Bulletin of the American Meteorological Society** 78, 2771–2777.
- TRENBERTH, K. E. 2013. El Niño Southern Oscillation (ENSO). **Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences**, 1-12, <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.04082-3>>.
- UNESCO (United Nations Educational Scientific and Cultural Organization). 1999. **Convention concerning the protection of the world cultural and natural heritage: atlantic forest south/ east Brazil**. Brazil, March, 257 p.
- VANHONI, F., MENDONÇA, F. 2008. O clima do litoral do Estado do Paraná. In: **Revista Brasileira de Climatologia** 3, 49-63.
- VOLKMAN, J.K.; BERRETT, S.M.; BLACKBURN, S.I.; MANSOUR, M.P.; SIKES, E.L. and GELIN, F. 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. **Organic Geochemistry**, 29, 1163 - 1179.
- VOLKMAN, J.K. 2016. Sterol in microalgae. In: Borowitzka, M.A. et al., (eds). **The physiology of microalgae, developments in applied phycology** <<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-24945-2-19>>.
- VOLKMAN, J.K., SMITTERBERG, R.H. 2017. Lipid biomarkers as organic geochemical proxies for the paleoenvironmental reconstruction of estuarine environments. In: WECKSTRÖM *et al.* (eds). **Applications of**

paleoenvironmental techniques in estuarine studies, developments in paleoenvironmental research 20. <http://dx.doi.org/1007/978-94-02400990-1_8>.

WISNIESKI, E., CESHIM, L.M.M., MARTINS, C.C. 2016. Validação de um método analítico para determinação de marcadores orgânicos geoquímicos em amostras de sedimentos marinhos. **Química Nova** 39, 1007-1014.

ZHOU, W., ZHENG, Y., MEYERS, P.A., JULL, A.J.T., XIE, S. 2010. Postglacial climate-change record in biomarker lipid compositions of the Hani peat sequence, Northeastern China. In: **Earth and Planetary Science Letters** 294, 34-46.

9 MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabela S1. Concentração dos *n*-alcanos, pristano e fitano (em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ao longo de cada seção (em cm) do testemunho Antonina (CA).

< LD: abaixo do limite de detecção do método

CA - <i>n</i> -alcanos											
Data estimada	2012	2008	2004	2000	1996	1989	1983	1977	1971	1965	1960
Profundidade	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	11-13	14-16	17-19	20-22	23-25	26-27
<i>n</i> -C ₁₀	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₁₁	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	< LD
<i>n</i> -C ₁₂	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	< LD
<i>n</i> -C ₁₃	0,01	< LD	0,01	< LD	< LD	< LD	0,01	0,01	< LD	0,01	0,01
<i>n</i> -C ₁₄	0,04	0,01	0,05	< LD	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03
<i>n</i> -C ₁₅	0,11	0,06	0,11	0,03	0,04	0,04	0,05	0,04	0,03	0,06	0,06
<i>n</i> -C ₁₆	0,08	0,04	0,21	0,02	0,03	0,04	0,05	0,05	0,03	0,07	0,08
<i>n</i> -C ₁₇	0,40	0,24	0,82	0,18	0,19	0,29	0,24	0,16	0,12	0,20	0,27
<i>n</i> -C ₁₈	0,07	0,05	0,21	0,04	0,04	0,06	0,05	0,05	0,03	0,06	0,08
<i>n</i> -C ₁₉	0,11	0,10	0,23	0,08	0,08	0,10	0,08	0,07	0,05	0,09	0,09
<i>n</i> -C ₂₀	0,09	0,03	0,20	0,02	0,02	0,06	0,03	0,02	0,01	0,03	0,09
<i>n</i> -C ₂₁	0,19	0,22	0,64	0,15	0,13	0,19	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16
<i>n</i> -C ₂₂	0,34	0,21	1,33	0,16	0,15	0,22	0,18	0,12	0,13	0,16	0,31
<i>n</i> -C ₂₃	0,85	0,98	2,19	0,77	0,72	0,85	0,74	0,68	0,73	0,81	0,87
<i>n</i> -C ₂₄	0,37	0,49	1,30	0,40	0,35	0,47	0,37	0,35	0,38	0,42	0,50
<i>n</i> -C ₂₅	2,09	2,91	3,64	2,44	2,22	2,51	2,13	2,14	2,37	2,60	2,34
<i>n</i> -C ₂₆	0,52	0,58	0,87	0,55	0,51	0,63	0,53	0,53	0,58	0,60	0,53
<i>n</i> -C ₂₇	3,62	4,69	5,41	4,37	3,99	4,70	4,06	4,16	4,50	4,67	4,09
<i>n</i> -C ₂₈	1,16	1,26	1,47	1,32	1,43	1,40	1,50	1,55	1,63	1,65	1,13
<i>n</i> -C ₂₉	8,07	10,1	11,8	9,77	9,01	10,8	9,44	9,72	10,3	10,5	9,08
<i>n</i> -C ₃₀	1,12	1,32	1,60	1,25	1,18	1,39	1,28	1,30	1,35	1,40	1,24
<i>n</i> -C ₃₁	4,63	5,68	6,57	5,50	5,03	6,14	5,25	5,46	5,59	5,98	5,09
<i>n</i> -C ₃₂	0,64	0,73	0,89	0,70	0,65	0,79	0,68	0,69	0,72	0,77	0,66
<i>n</i> -C ₃₃	2,25	2,76	3,01	2,55	2,84	3,08	2,91	3,05	2,65	3,26	2,56
<i>n</i> -C ₃₄	0,25	0,26	0,29	0,27	0,23	0,27	0,24	0,24	0,24	0,26	0,22
<i>n</i> -C ₃₅	0,51	0,59	0,67	0,55	0,55	0,66	0,54	0,56	0,53	0,61	0,49
<i>n</i> -C ₃₆	0,10	0,08	0,09	0,07	0,06	0,07	0,07	0,05	0,07	0,06	0,06
<i>n</i> -C ₃₇	0,16	0,14	0,15	0,13	0,13	0,15	0,13	0,13	0,12	0,14	0,12
<i>n</i> -C ₃₈	0,09	0,08	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,06
<i>n</i> -C ₃₉	0,16	0,12	0,14	0,11	0,11	0,11	0,12	0,11	0,12	0,13	0,10
<i>n</i> -C ₄₀	0,11	0,08	0,06	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,07	0,07	0,05
Pristano	0,11	0,04	0,25	0,03	0,03	0,06	0,05	0,03	0,02	0,04	0,08
Fitano	0,11	0,05	0,33	0,03	0,04	0,07	0,05	0,03	0,02	0,04	0,10
<i>n</i>-Alcanos Totais	28,1	33,7	44,0	31,6	29,8	35,1	31,0	31,5	32,6	34,9	30,4

Tabela S2. Concentração dos *n*-alcanóis e fitol (em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ao longo de cada seção (em cm) do testemunho Antonina (CA).

< LD: abaixo do limite de detecção do método

CA - <i>n</i>-alcanóis											
Data estimada	2012	2008	2004	2000	1996	1989	1983	1977	1971	1965	1960
Profundidade	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	11-13	14-16	17-19	20-22	23-25	26-27
<i>n</i> -C ₁₂ -OH	0,10	0,09	0,13	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,07	0,09	0,08
<i>n</i> -C ₁₃ -OH	0,10	0,09	0,08	0,09	0,10	0,10	0,14	0,12	0,12	0,14	0,08
<i>n</i> -C ₁₄ -OH	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,07
<i>n</i> -C ₁₅ -OH	1,41	0,32	0,10	0,08	0,03	1,16	0,44	0,46	0,27	0,12	0,03
<i>n</i> -C ₁₆ -OH	0,12	0,17	0,07	0,10	0,08	0,16	0,10	0,12	0,12	0,13	0,08
<i>n</i> -C ₁₇ -OH	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05	0,04	0,02
<i>n</i> -C ₁₈ -OH	0,19	0,06	0,05	0,04	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,04
<i>n</i> -C ₁₉ -OH	0,03	0,02	0,07	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02
<i>n</i> -C ₂₀ -OH	0,18	0,16	0,11	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,16	0,11
<i>n</i> -C ₂₁ -OH	0,10	0,11	0,09	0,09	0,09	0,09	0,11	0,09	0,10	0,11	0,07
<i>n</i> -C ₂₂ -OH	0,99	1,05	0,78	0,85	0,80	0,90	0,79	0,80	0,87	0,86	0,62
<i>n</i> -C ₂₃ -OH	0,27	0,32	0,24	0,24	0,25	0,26	0,26	0,26	0,28	0,29	0,21
<i>n</i> -C ₂₄ -OH	2,51	3,19	2,34	2,61	2,43	2,75	2,38	2,43	2,72	2,62	1,87
<i>n</i> -C ₂₅ -OH	0,53	0,67	0,50	0,55	0,56	0,61	0,55	0,54	0,61	0,64	0,41
<i>n</i> -C ₂₆ -OH	3,90	5,43	3,82	4,98	4,04	4,69	4,03	4,04	4,53	4,36	2,92
<i>n</i> -C ₂₇ -OH	0,97	1,18	0,90	1,08	0,90	1,07	1,01	0,98	1,05	1,05	0,72
<i>n</i> -C ₂₈ -OH	10,2	13,5	9,82	11,7	9,49	10,7	10,1	9,92	11,1	10,1	7,46
<i>n</i> -C ₂₉ -OH	0,81	1,05	0,83	0,80	0,90	0,82	0,96	0,84	0,98	0,87	0,84
<i>n</i> -C ₃₀ -OH	8,51	12,0	9,06	8,69	9,46	8,17	9,59	8,51	10,4	8,33	8,70
<i>n</i> -C ₃₁ -OH	0,40	0,46	0,40	0,39	0,42	0,39	0,48	0,44	0,41	0,47	0,41
<i>n</i> -C ₃₂ -OH	4,24	5,26	4,35	4,27	4,46	3,90	4,81	4,45	4,33	4,50	4,22
Fitol	0,57	0,25	0,19	0,21	0,09	0,14	0,07	0,12	0,1	0,07	0,05
<i>n</i>-Alcanóis Totais	34,5	43,7	32,6	35,7	33,1	35,0	34,8	33,2	37,0	33,7	27,7

Tabela S3. Concentração dos esteróis (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) ao longo de cada seção (em cm) do testemunho Antonina (CA).

< LD: abaixo do limite de detecção do método

CA - esteróis											
Data estimada	2012	2008	2004	2000	1996	1989	1983	1977	1971	1965	1960
Profundidade	<i>0-2</i>	<i>2-4</i>	<i>4-6</i>	<i>6-8</i>	<i>8-10</i>	<i>11-13</i>	<i>14-16</i>	<i>17-19</i>	<i>20-22</i>	<i>23-25</i>	<i>26-27</i>
dehidrocolesterol	1,70	0,55	0,06	0,05	0,04	0,02	0,04	0,02	0,03	0,01	0,04
colesterol	2,56	2,13	0,62	0,56	0,58	0,45	0,48	0,31	0,34	0,35	0,77
colestanol	1,28	0,66	0,50	0,50	0,53	0,49	0,49	0,39	0,39	0,41	0,77
brassicasterol	1,66	0,58	0,16	0,13	0,14	0,14	0,11	0,10	0,09	0,05	0,20
campesterol	0,64	0,35	0,14	0,14	0,14	0,13	0,11	0,07	0,08	0,07	0,09
estigmasterol	2,03	3,01	3,66	1,54	1,58	1,54	1,14	0,92	1,06	0,97	2,18
sitosterol	2,55	2,66	2,22	1,68	1,93	1,73	1,64	1,14	1,37	1,55	1,19
sitostanol	0,79	0,99	0,83	0,73	0,86	0,78	0,69	0,57	0,63	0,69	0,51
dinosterol	0,05	0,07	0,05	0,06	0,06	0,07	0,06	0,04	0,06	0,07	0,07
Esteróis Totais	13,3	11,0	8,24	5,39	5,86	5,35	4,76	3,56	4,05	4,17	5,82

Tabela S4. Concentração dos *n*-alcanos, pristano e fitano (em µg.g⁻¹) ao longo de cada seção (em cm) do testemunho Paranaguá (CP).

< LD: abaixo do limite de detecção do método

CP - <i>n</i>-alcanos											
Data estimada	2010	2002	1995	1987	1979	1968	1956	1945	1933	1922	1912
Profundidade	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	11-13	14-16	17-19	20-22	23-25	26-27
<i>n</i> -C ₁₀	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₁₁	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₁₂	0,01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₁₃	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₁₄	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	< LD	0,02	0,01	< LD	0,01	< LD
<i>n</i> -C ₁₅	0,14	0,06	0,05	0,05	0,04	0,02	0,05	0,03	0,23	0,02	< LD
<i>n</i> -C ₁₆	0,11	0,06	0,06	0,05	0,03	0,02	0,07	0,04	0,00	< LD	0,00
<i>n</i> -C ₁₇	0,49	0,30	0,35	0,31	0,24	0,15	0,48	0,28	0,02	0,01	0,01
<i>n</i> -C ₁₈	0,28	0,13	0,15	0,11	0,05	0,04	0,15	0,12	< LD	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₁₉	0,36	0,18	0,19	0,11	0,06	0,04	0,13	0,12	0,01	0,01	0,01
<i>n</i> -C ₂₀	0,32	0,14	0,17	0,11	0,05	0,04	0,10	0,13	< LD	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₂₁	0,20	0,14	0,16	0,11	0,07	0,07	0,23	0,12	0,02	0,02	0,02
<i>n</i> -C ₂₂	0,29	0,18	0,29	0,21	0,18	0,12	0,53	0,34	0,02	0,01	0,01
<i>n</i> -C ₂₃	0,33	0,40	0,37	0,36	0,34	0,24	0,69	0,48	0,11	0,12	0,14
<i>n</i> -C ₂₄	0,17	0,15	0,23	0,19	0,18	0,13	0,62	0,46	0,06	0,06	0,06
<i>n</i> -C ₂₅	0,69	1,01	0,64	0,74	0,73	0,52	0,90	0,60	0,37	0,43	0,50
<i>n</i> -C ₂₆	0,18	0,24	0,17	0,18	0,18	0,13	0,23	0,19	0,11	0,13	0,13
<i>n</i> -C ₂₇	1,09	1,68	1,01	1,11	1,18	0,88	1,08	0,70	0,75	0,80	0,82
<i>n</i> -C ₂₈	0,34	0,48	0,30	0,32	0,37	0,27	0,33	0,25	0,28	0,33	0,34
<i>n</i> -C ₂₉	2,66	3,71	2,28	2,47	2,68	2,08	2,33	1,58	1,91	1,94	2,00
<i>n</i> -C ₃₀	0,34	0,46	0,29	0,31	0,33	0,26	0,30	0,20	0,25	0,30	0,32
<i>n</i> -C ₃₁	1,39	1,88	1,20	1,28	1,38	1,07	1,15	0,78	0,98	1,03	1,04
<i>n</i> -C ₃₂	0,17	0,24	0,15	0,16	0,18	0,13	0,15	0,09	0,13	0,16	0,17
<i>n</i> -C ₃₃	0,70	1,00	0,58	0,69	0,72	0,54	0,58	0,41	0,51	0,56	0,54
<i>n</i> -C ₃₄	0,06	0,08	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05	0,04	0,05	0,07	0,06
<i>n</i> -C ₃₅	0,16	0,22	0,13	0,15	0,17	0,12	0,13	0,09	0,11	0,12	0,11
<i>n</i> -C ₃₆	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02
<i>n</i> -C ₃₇	0,04	0,06	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03
<i>n</i> -C ₃₈	0,01	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
<i>n</i> -C ₃₉	0,05	0,07	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03
<i>n</i> -C ₄₀	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03
Pristano	0,18	0,11	0,12	0,11	0,06	0,04	0,13	0,07	< LD	< LD	< LD
Fitano	0,22	0,12	0,17	0,14	0,08	0,05	0,22	0,11	< LD	< LD	< LD
<i>n</i>-Alcanos Totais	10,7	13,0	8,91	9,20	9,37	7,03	10,4	7,16	6,04	6,27	6,39

Tabela S5. Concentração dos *n*-alcanóis e fitol (em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ao longo de cada seção (em cm) do testemunho Paranaguá (CP).

< LD: abaixo do limite de detecção do método

CP - <i>n</i>-alcanóis											
Data estimada	2010	2002	1995	1987	1979	1968	1956	1945	1933	1922	1912
Profundidade	<i>0-2</i>	<i>2-4</i>	<i>4-6</i>	<i>6-8</i>	<i>8-10</i>	<i>11-13</i>	<i>14-16</i>	<i>17-19</i>	<i>20-22</i>	<i>23-25</i>	<i>26-27</i>
<i>n</i> -C ₁₂ -OH	0,05	0,03	0,05	0,05	0,04	0,04	0,08	0,06	0,06	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₁₃ -OH	0,06	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,02	< LD
<i>n</i> -C ₁₄ -OH	0,08	0,05	0,07	0,08	0,07	0,06	0,08	0,05	0,03	0,03	0,02
<i>n</i> -C ₁₅ -OH	0,52	0,01	0,16	0,13	< LD	0,09	0,31	0,07	0,04	0,12	0,09
<i>n</i> -C ₁₆ -OH	0,14	0,05	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,04	0,05	< LD	0,03
<i>n</i> -C ₁₇ -OH	0,02	0,01	< LD	0,02	0,02	< LD	0,02	< LD	< LD	0,02	< LD
<i>n</i> -C ₁₈ -OH	0,09	0,04	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,03	0,04	0,02	0,03
<i>n</i> -C ₁₉ -OH	< LD	< LD	0,02	0,02	0,02	0,02	0,05	0,02	< LD	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₂₀ -OH	0,09	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03
<i>n</i> -C ₂₁ -OH	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₂₂ -OH	0,32	0,18	0,24	0,28	0,28	0,20	0,24	0,13	0,11	0,10	0,11
<i>n</i> -C ₂₃ -OH	0,10	0,06	0,06	0,08	0,08	0,06	0,08	0,05	0,04	0,05	0,04
<i>n</i> -C ₂₄ -OH	0,84	0,47	0,62	0,79	0,76	0,56	0,71	0,51	0,37	0,42	0,44
<i>n</i> -C ₂₅ -OH	0,20	0,11	0,14	0,18	0,16	0,12	0,16	0,11	0,09	0,12	0,11
<i>n</i> -C ₂₆ -OH	1,59	0,88	1,16	1,51	1,41	0,99	1,30	0,97	0,71	0,95	0,89
<i>n</i> -C ₂₇ -OH	0,44	0,22	0,28	0,36	0,33	0,24	0,30	0,21	0,17	0,24	0,21
<i>n</i> -C ₂₈ -OH	4,81	2,77	3,33	4,34	4,21	2,81	3,94	2,85	2,11	3,53	3,03
<i>n</i> -C ₂₉ -OH	0,54	0,28	0,35	0,38	0,40	0,32	0,39	0,27	0,22	0,29	0,22
<i>n</i> -C ₃₀ -OH	5,87	3,58	4,19	4,63	5,15	3,69	5,08	3,66	2,68	4,28	3,20
<i>n</i> -C ₃₁ -OH	0,12	0,05	0,07	0,07	0,22	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,09
<i>n</i> -C ₃₂ -OH	1,35	0,68	0,88	0,87	2,79	0,64	0,72	0,48	0,64	0,67	1,30
Fitol	0,11	0,03	0,11	0,12	0,09	0,05	0,07	0,03	< LD	0,02	< LD
<i>n</i>-Alcanóis Totais	16,6	9,24	11,4	13,6	15,6	9,74	13,3	9,31	7,24	10,6	9,53

Tabela S6. Concentração dos esteróis (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) ao longo de cada seção (em cm) do testemunho Paranaguá (CP).

< LD: abaixo do limite de detecção do método

CP - esteróis											
Data estimada	2010	2002	1995	1987	1979	1968	1956	1945	1933	1922	1912
Profundidade	<i>0-2</i>	<i>2-4</i>	<i>4-6</i>	<i>6-8</i>	<i>8-10</i>	<i>11-13</i>	<i>14-16</i>	<i>17-19</i>	<i>20-22</i>	<i>23-25</i>	<i>26-27</i>
dehidrocolesterol	0,27	0,23	0,12	0,09	0,09	0,04	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00
colesterol	1,54	1,42	0,78	0,67	0,55	0,34	0,27	0,15	0,15	0,11	0,14
colestanol	0,35	0,64	0,48	0,38	0,31	0,18	0,17	0,07	0,05	0,04	0,02
brassicasterol	0,52	0,63	0,26	0,24	0,24	0,14	0,09	0,04	0,06	0,02	0,01
campesterol	0,33	0,47	0,29	0,25	0,22	0,15	0,09	0,03	0,03	0,02	0,02
estigmasterol	0,86	1,83	0,82	0,72	0,68	0,71	0,98	0,51	0,20	0,19	0,25
sitosterol	1,05	1,66	1,16	0,95	0,95	0,80	0,67	0,44	0,43	0,42	0,41
sitostanol	0,38	0,68	0,49	0,39	0,41	0,32	0,29	0,14	0,16	0,15	0,10
dinosterol	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
Esteróis Totais	5,33	7,59	4,43	3,72	3,48	2,71	2,61	1,41	1,11	0,97	0,97

Tabela S7. Concentração dos *n*-alcanos, pristano e fitano (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) ao longo de cada seção (em cm) do testemunho Guaratuba (CG).
 < LD: abaixo do limite de detecção do método

CG - <i>n</i> -alcanos																
Data estimada	2008	2003	1997	1991	1986	1980	1975	1969	1964	1958	1953	1947	1941	1936	1930	1925
Profundidade	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	24-26	26-28	28-30	30-32
<i>n</i> -C ₁₀	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₁₁	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₁₂	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₁₃	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₁₄	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	< LD	< LD	< LD	0,01	0,01	< LD	0,01
<i>n</i> -C ₁₅	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02
<i>n</i> -C ₁₆	0,03	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,02	< LD	0,02	0,02	< LD	0,03
<i>n</i> -C ₁₇	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,04	0,03	0,02	0,03
<i>n</i> -C ₁₈	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02
<i>n</i> -C ₁₉	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02
<i>n</i> -C ₂₀	0,01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	< LD	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₂₁	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02
<i>n</i> -C ₂₂	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,03
<i>n</i> -C ₂₃	0,11	0,08	0,08	0,08	0,10	0,12	0,09	0,10	0,18	0,18	0,16	0,17	0,20	0,16	0,14	0,18
<i>n</i> -C ₂₄	0,05	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,04	0,05	0,08	0,09	0,08	0,08	0,10	0,08	0,07	0,09
<i>n</i> -C ₂₅	0,41	0,31	0,31	0,32	0,38	0,48	0,36	0,38	0,69	0,68	0,61	0,67	0,78	0,64	0,56	0,70
<i>n</i> -C ₂₆	0,10	0,07	0,07	0,07	0,09	0,10	0,09	0,09	0,16	0,14	0,14	0,15	0,16	0,14	0,12	0,14
<i>n</i> -C ₂₇	0,85	0,64	0,65	0,65	0,77	0,96	0,78	0,82	1,41	1,37	1,25	1,34	1,49	1,26	1,11	1,30
<i>n</i> -C ₂₈	0,24	0,15	0,16	0,15	0,17	0,19	0,18	0,19	0,36	0,35	0,25	0,28	0,30	0,24	0,21	0,25
<i>n</i> -C ₂₉	1,70	1,28	1,36	1,29	1,52	1,86	1,55	1,70	2,73	2,70	2,39	2,63	2,80	2,38	2,10	2,41

Tabela S7 (*continuação*). Concentração dos *n*-alcanos, pristano e fitano (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) ao longo de cada seção (em cm) do testemunho Guaratuba (CG).
< LD: abaixo do limite de detecção do método

CG - <i>n</i>-alcanos																
Data estimada	2008	2003	1997	1991	1986	1980	1975	1969	1964	1958	1953	1947	1941	1936	1930	1925
Profundidade	<i>0-2</i>	<i>2-4</i>	<i>4-6</i>	<i>6-8</i>	<i>8-10</i>	<i>10-12</i>	<i>12-14</i>	<i>14-16</i>	<i>16-18</i>	<i>18-20</i>	<i>20-22</i>	<i>22-24</i>	<i>24-26</i>	<i>26-28</i>	<i>28-30</i>	<i>30-32</i>
<i>n-C</i> ₃₀	0,20	0,15	0,16	0,15	0,17	0,20	0,17	0,18	0,31	0,30	0,26	0,29	0,30	0,26	0,23	0,27
<i>n-C</i> ₃₁	0,93	0,70	0,76	0,69	0,82	0,98	0,82	0,87	1,46	1,44	1,27	1,41	1,49	1,29	1,15	1,37
<i>n-C</i> ₃₂	0,11	0,09	0,09	0,08	0,10	0,11	0,00	0,10	0,17	0,16	0,14	0,16	0,16	0,14	0,12	0,15
<i>n-C</i> ₃₃	0,40	0,30	0,34	0,30	0,35	0,40	0,35	0,37	0,60	0,60	0,52	0,60	0,62	0,49	0,47	0,56
<i>n-C</i> ₃₄	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	< LD	0,03	0,04
<i>n-C</i> ₃₅	0,07	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,09	0,09	0,08	0,09	0,10	0,07	0,07	0,07
<i>n-C</i> ₃₆	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	< LD	< LD	0,01	0,01	0,01	< LD	< LD	< LD
<i>n-C</i> ₃₇	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
<i>n-C</i> ₃₈	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	< LD	0,02	0,01	0,01	< LD	< LD	< LD
<i>n-C</i> ₃₉	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02
<i>n-C</i> ₄₀	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Pristano	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Fitano	0,01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	< LD	< LD	< LD
<i>n</i>-Alcanos Totais	5,43	4,00	4,23	4,02	4,73	5,69	4,64	5,07	8,47	8,27	7,45	8,07	8,84	7,34	6,52	7,75

Tabela S8. Concentração dos *n*-alcanóis e fitol (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) ao longo de cada seção (em cm) do testemunho Guaratuba (CG).
 < LD: abaixo do limite de detecção do método

CG - <i>n</i>-alcanóis																
Data estimada	2008	2003	1997	1991	1986	1980	1975	1969	1964	1958	1953	1947	1941	1936	1930	1925
Profundidade	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	24-26	26-28	28-30	30-32
<i>n</i> -C ₁₂ -OH	0,07	0,04	0,03	0,05	0,06	0,07	0,07	0,05	0,06	0,05	0,08	0,06	0,06	0,07	0,05	0,07
<i>n</i> -C ₁₃ -OH	0,04	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04	< LD	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	< LD	0,02
<i>n</i> -C ₁₄ -OH	0,10	0,04	0,03	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,07	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05
<i>n</i> -C ₁₅ -OH	0,08	0,05	< LD	0,03	0,03	0,07	0,05	0,06	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₁₆ -OH	0,41	0,09	0,07	0,24	0,06	0,06	0,19	0,12	0,09	0,09	0,28	0,09	0,16	0,25	0,11	0,17
<i>n</i> -C ₁₇ -OH	0,05	0,02	< LD	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	< LD	< LD	0,02	0,02	0,02	< LD
<i>n</i> -C ₁₈ -OH	0,08	0,03	0,02	0,05	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04
<i>n</i> -C ₁₉ -OH	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₂₀ -OH	0,07	0,04	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,06	0,05	0,07	0,05	0,05	0,05
<i>n</i> -C ₂₁ -OH	0,03	0,02	< LD	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03
<i>n</i> -C ₂₂ -OH	0,23	0,18	0,13	0,18	0,21	0,22	0,23	0,24	0,27	0,26	0,23	0,25	0,28	0,21	0,20	0,21
<i>n</i> -C ₂₃ -OH	0,06	0,05	0,04	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,06	0,06	0,06
<i>n</i> -C ₂₄ -OH	0,59	0,50	0,43	0,52	0,63	0,61	0,60	0,67	0,73	0,73	0,65	0,69	0,83	0,64	0,59	0,59
<i>n</i> -C ₂₅ -OH	0,13	0,12	0,11	0,12	0,16	0,14	0,14	0,16	0,17	0,18	0,16	0,17	0,20	0,15	0,14	0,14
<i>n</i> -C ₂₆ -OH	1,20	1,06	0,96	1,09	1,52	1,23	1,19	1,40	1,53	1,56	1,39	1,49	1,76	1,36	1,26	1,21
<i>n</i> -C ₂₇ -OH	0,27	0,24	0,22	0,25	0,35	0,29	0,27	0,30	0,35	0,35	0,32	0,34	0,39	0,29	0,27	0,27
<i>n</i> -C ₂₈ -OH	3,78	3,60	3,43	3,57	5,47	3,87	3,94	4,51	5,15	4,95	4,97	4,57	5,72	4,64	4,00	3,57
<i>n</i> -C ₂₉ -OH	0,85	0,69	0,29	0,68	0,79	1,07	0,68	1,11	1,14	1,20	1,00	1,04	1,09	0,89	0,81	0,84
<i>n</i> -C ₃₀ -OH	3,00	3,58	3,11	3,35	5,54	2,64	3,32	4,21	3,39	3,33	4,52	3,16	2,94	2,80	2,64	2,01
<i>n</i> -C ₃₁ -OH	0,29	0,20	0,06	0,23	0,20	0,73	0,29	0,43	0,50	0,58	0,28	0,49	0,72	0,39	1,76	0,56
<i>n</i> -C ₃₂ -OH	1,02	1,05	0,59	1,15	1,43	1,79	1,42	1,64	1,48	1,60	1,28	1,50	1,95	1,24	5,72	1,35
Fitol	0,05	0,02	< LD	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
<i>n</i>-Alcanóis Totais	12,1	11,4	9,51	11,5	16,5	12,3	12,3	14,7	14,7	14,6	15,2	13,6	15,7	12,8	16,0	10,7

Tabela S9. Concentração dos esteróis (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) ao longo de cada seção (em cm) do testemunho Guaratuba (CG).
 < LD: abaixo do limite de detecção do método

CG - esteróis																
Data estimada	2008	2003	1997	1991	1986	1980	1975	1969	1964	1958	1953	1947	1941	1936	1930	1925
Profundidade	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	24-26	26-28	28-30	30-32
dehidrocolesterol	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,25	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,07	0,03	0,04
colesterol	0,35	0,14	0,12	0,11	0,11	0,11	0,10	0,10	0,10	0,09	0,08	0,10	0,08	0,08	0,08	0,08
colestanol	0,09	0,07	0,07	0,05	0,06	0,06	0,05	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	0,04
brassicasterol	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
campesterol	0,08	0,07	0,09	0,07	0,07	0,08	0,07	0,08	0,12	0,11	0,11	0,10	0,10	0,09	0,10	0,07
estigmasterol	0,24	0,23	0,20	0,20	0,23	0,23	0,21	0,25	0,24	0,22	0,20	0,22	0,21	0,20	0,23	0,22
sitosterol	0,46	0,38	0,38	0,37	0,43	0,44	0,39	0,40	0,50	0,47	0,43	0,48	0,41	0,41	0,45	0,47
sitostanol	0,10	0,08	0,10	0,10	0,09	0,08	0,09	0,11	0,10	0,10	0,10	0,12	0,11	0,09	0,18	0,11
dinosterol	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
Esteróis Totais	1,34	0,99	1,00	0,93	1,02	1,25	0,95	1,04	1,16	1,09	1,02	1,13	1,01	0,99	1,13	1,03

Tabela S10. Variáveis selecionadas que apresentaram correlação acima de 80% com o Eixo 1 e o Eixo 2 na análise de componentes principais.

	CA, CP e CG	CA	CP	CG
Eixo 1	sitosterol	colesterol	campesterol	$n-C_{27}+n-C_{29}+n-C_{31}$
	estigmasterol	campesterol	colesterol	$n-C_{23}+n-C_{25}$
	$n-C_{23}+n-C_{25}$	sitosterol	dehidrocolesterol	$n-C_{22}-OH+n-C_{24}-OH$
	$n-C_{22}-OH+n-C_{24}-OH$	dehidrocolesterol	sitosterol	
	$n-C_{26}-OH+n-C_{28}-OH + n-C_{30}-OH$		estigmasterol	
			$n-C_{27}+n-C_{29}+n-C_{31}$	
			$n-C_{17}$	
Eixo 2		$n-C_{23}+n-C_{25}$		$n-C_{17}$
		$n-C_{17}$		$n-C_{16}-OH+n-C_{18}-OH$
				colesterol

Tabela S11. Áreas dos municípios de Antonina, Paranaguá e Guaratuba (em km²) com suas respectivas porcentagem por classe.(PIRES *et al.*, 2005; IPARDES, 2017).

Classe	Antonina		Paranaguá		Guaratuba	
Área Urbana	4,54	0,52%	26,55	3,29%	14,20	1,07%
Agricultura, Pecuária e outros	22,12	2,52%	20,56	2,55%	45,21	3,40%
Corpos d'água	46,77	5,33%	279,00	34,58%	59,81	4,50%
Praias	0,00	0,00%	0,03	0,004%	0,05	0,003%
Cobertura vegetal	803,55	91,63%	480,58	59,57%	1209,73	91,03%
Área total	876,99	100%	806,72	100%	1329,00	100%

Tabela S12. (*continuação*). Dados brutos de precipitação(mm) para o município de Antonina (ANA, 2017). (Sem leitura = -)

Estação: Colonia Cachoeira		Código: 2548003		Entidade: ANA								
Município: Antonina		Instalação: 01/05/46		Extinção:								
Tipo: PPr		Bacia: Litorânea		Sub-bacia: 1								
Altitude: 80,000 m		Latitude: 25° 13' 59"		Longitude: 48° 45' 00"								
ANO	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
1991	215,9	269,8	287,3	103,2	83,8	219,5	10,5	72,5	111,5	217,5	204,1	305,2
1992	139,1	315,1	371,4	58,7	258,8	25,6	225,6	127,4	118,3	182,6	210,1	195,0
1993	271,8	408,5	361,2	257,4	134,3	98,3	163,6	50,9	402,0	148,7	114,6	401,8
1994	311,2	307,9	388,6	296,3	211,8	94,0	118,3	40,8	52,0	233,0	399,3	305,2
1995	726,1	496,5	246,8	76,1	45,5	108,5	143,4	89,8	200,2	261,3	268,1	407,4
1996	315,5	623,5	486,9	254,1	69,0	158,9	81,7	88,4	234,7	236,7	309,3	293,4
1997	647,8	316,1	123,7	98,7	91,9	201,2	56,9	120,2	205,2	316,0	326,8	355,1
1998	442,8	516,5	319,3	184,6	66,7	109,7	174,7	198,5	355,2	348,2	92,1	217,1
1999	475,2	416,6	355,9	152,7	99,9	95,9	252,1	33,1	159,8	199,6	191,1	222,2
2000	277,9	301,0	201,1	46,5	23,3	120,8	56,6	150,0	236,6	222,7	346,7	238,6
2001	482,7	343,1	223,5	208,2	222,7	174,2	224,6	98,1	172,1	274,1	236,0	210,5
2002	417,8	255,5	261,8	189,2	184,4	84,9	50,2	83,6	163,8	262,0	163,2	275,1
2003	486,4	367,8	261,7	142,1	61,2	103,8	166,4	75,6	147,1	209,6	256,9	348,2
2004	398,5	298,4	229,9	193,8	186,1	63,9	216,2	52,7	110,8	191,1	187,3	381,8
2005	377,5	178,5	242,0	237,1	113,3	84,9	104,6	70,5	391,3	198,8	145,4	271,7
2006	304,0	302,5	486,1	77,1	61,6	41,2	59,4	65,5	190,4	156,0	389,5	332,7
2007	392,6	415,1	217,6	172,6	221,8	32,3	157,6	47,8	139,7	197,2	214,8	348,4
2008	589,1	342,1	423,9	209,1	113,7	140,0	42,3	148,8	162,1	307,9	471,7	208,5
2009	347,5	261,0	251,9	182,9	104,6	149,0	396,1	89,3	328,6	168,6	316,2	343,2
2010	683,8	381,4	347,1	318,8	130,2	161,9	195,1	93,9	167,7	214,9	160,5	584,0
2011	671,3	403,5	500,2	165,0	89,4	98,9	185,1	412,3	61,2	233,9	232,5	297,3
2012	489,6	251,8	97,7	242,8	205,1	266,8	218,1	36,7	135,0	215,4	223,9	435,8
2013	419,0	313,7	245,6	60,1	177,3	298,5	257,4	89,1	228,1	125,1	271,2	301,8

Tabela S15. Períodos estimados com base na faixa de profundidade para cada testemunho e seus respectivos eventos ENOS abrangidos por período (NOAA, 2017).

	Data estimada	Profundidade (cm)	Período estimado	El Niño	Neutro	La Niña
CA	2012	0-2	2014-2010	2010	2013	2011-2012
	2008	2-4	2010-2006	2007	2006; 2009	2008
	2004	4-6	2006-2002	2003	2002; 2004-2005	
	2000	6-8	2002-1998	1998	2001	1999-2000
	1996	8-10	1998-1994	1995	1994; 1996; 1997	
	1989	11-13	1991-1987	1987-1988	1990-1991	1989
	1983	14-16	1985-1981	1983	1981-1982; 1984-1985	
	1977	17-19	1979-1975	1978	1975; 1977; 1979	1976
	1971	20-22	1973-1969	1973	1969-1970; 1972	1971
	1965	23-25	1967-1963	1966	1963-1965; 1967	
	1960	26-27	1962-1958	1958	1959-1961	1962
CP	2010	0-2	2014-2006	2007; 2010	2006; 2009; 2013-2014	2008; 2011-2012
	2002	2-4	2006-1999	2003	2001-2002; 2004-2005	1999-2000
	1995	4-6	1999-1991	1992; 1995; 1998	1991; 1993-1994; 1996-1997	1999
	1987	6-8	1991-1983	1983; 1987-1988	1984-1986; 1990	1989
	1979	8-10	1983-1975	1978; 1980	1975; 1977; 1979; 1981-1982	1976
	1968	11-13	1972-1964	1966	1964-1965; 1967-1970; 1972	1971
	1956	14-16	1960-1952	1958	1952-1954; 1957; 1959-1961	1955-1956
	1945	17-19	1949-1941	1941-1942	1944-1949	1943
	1933	20-22	1937-1929	1931	1929-1930; 1932-1933; 1935-1937	1934
	1922	23-25	1925-1918	1919	1920-1924	1918; 1925
	1912	26-27	1916-1908	1915	1908; 1912-1914; 1916	1909-1911

Tabela S15. (*continuação*). Períodos estimados com base na faixa de profundidade para cada testemunho e seus respectivos eventos ENOS abrangidos por período (NOAA, 2017).

	Data estimada	Profundidade (cm)	Período estimado	El Niño	Neutro	La Niña
CG	2008	0-2	2011-2005	2007; 2010	2005-2006; 2009	2008; 2011
	2003	2-4	2005-2000	2003	2001-2002; 2004	2000
	1997	4-6	2000-1994	1995; 1998	1994; 1996-1997	1999
	1991	6-8	1994-1989	1992	1990-1991; 1993	1989
	1986	8-10	1989-1983	1983; 1987-1988	1984-1986	
	1980	10-12	1983-1978	1978; 1980	1979; 1981-1982	
	1975	12-14	1978-1972	1973	1972; 1975; 1977	1974; 1976
	1969	14-16	1972-1966	1966	1967-1970	1971
	1964	16-18	1966-1961		1961; 1963-1965	1962
	1958	18-20	1961-1955	1958	1957; 1959-1960	1955-1956
	1953	20-22	1955-1950		1952-1954	1950-1951
	1947	22-24	1950-1944		1944-1945-1949	
	1941	24-26	1944-1939	1941-1942	1940	1939; 1943
	1936	26-28	1939-1933		1933; 1935-1938	1934
	1930	28-30	1933-1928	1931	1928-1930; 1932	
	1925	30-32	1928-1922	1926	1922-1924; 1927	1925

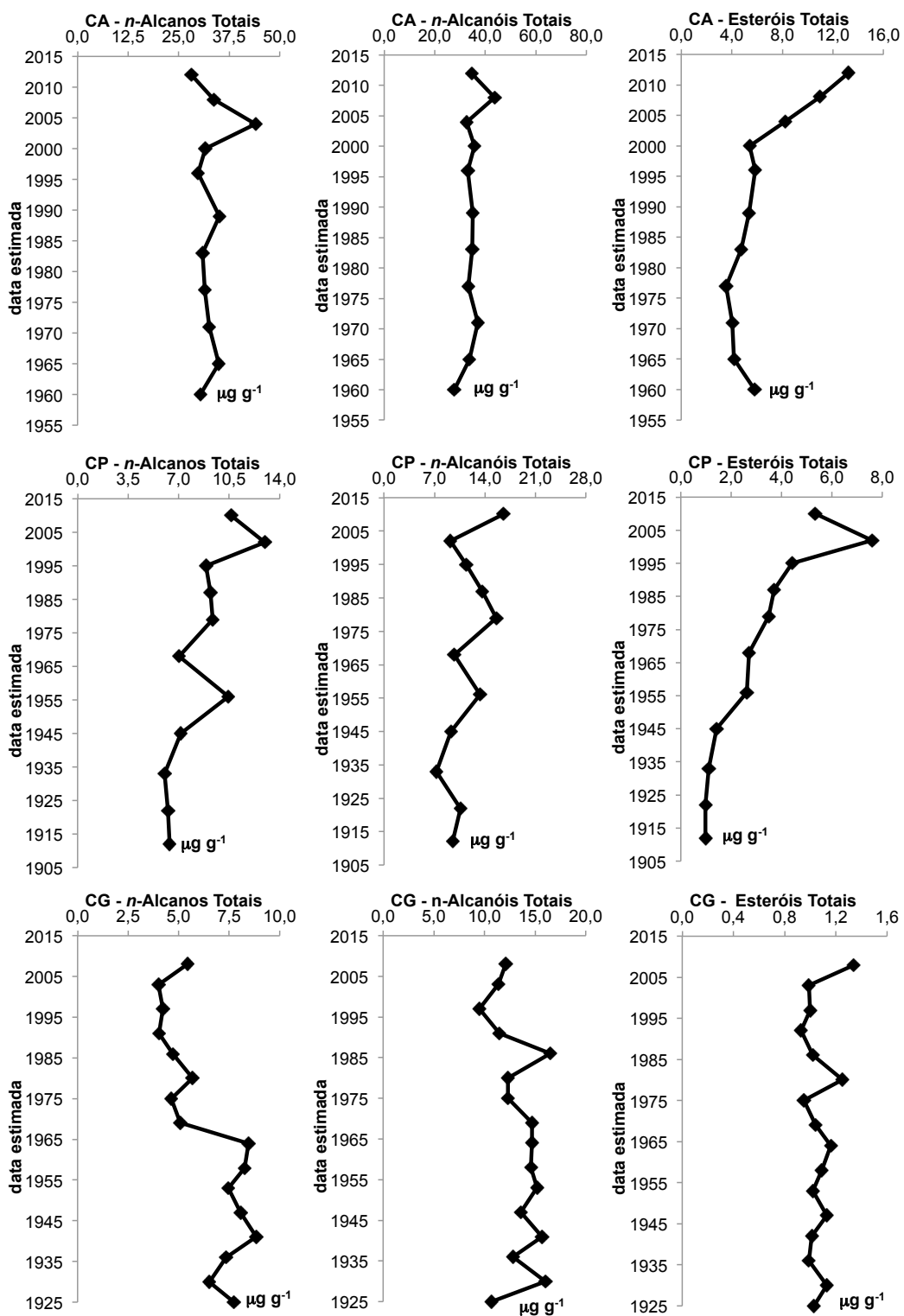


Figura S1. Perfis dos marcadores moleculares (*n*-alcanos totais, *n*-alcanóis e esteróis totais) nos testemunhos de Antonina (CA), Paranaguá (CP) e Guaratuba (CG).

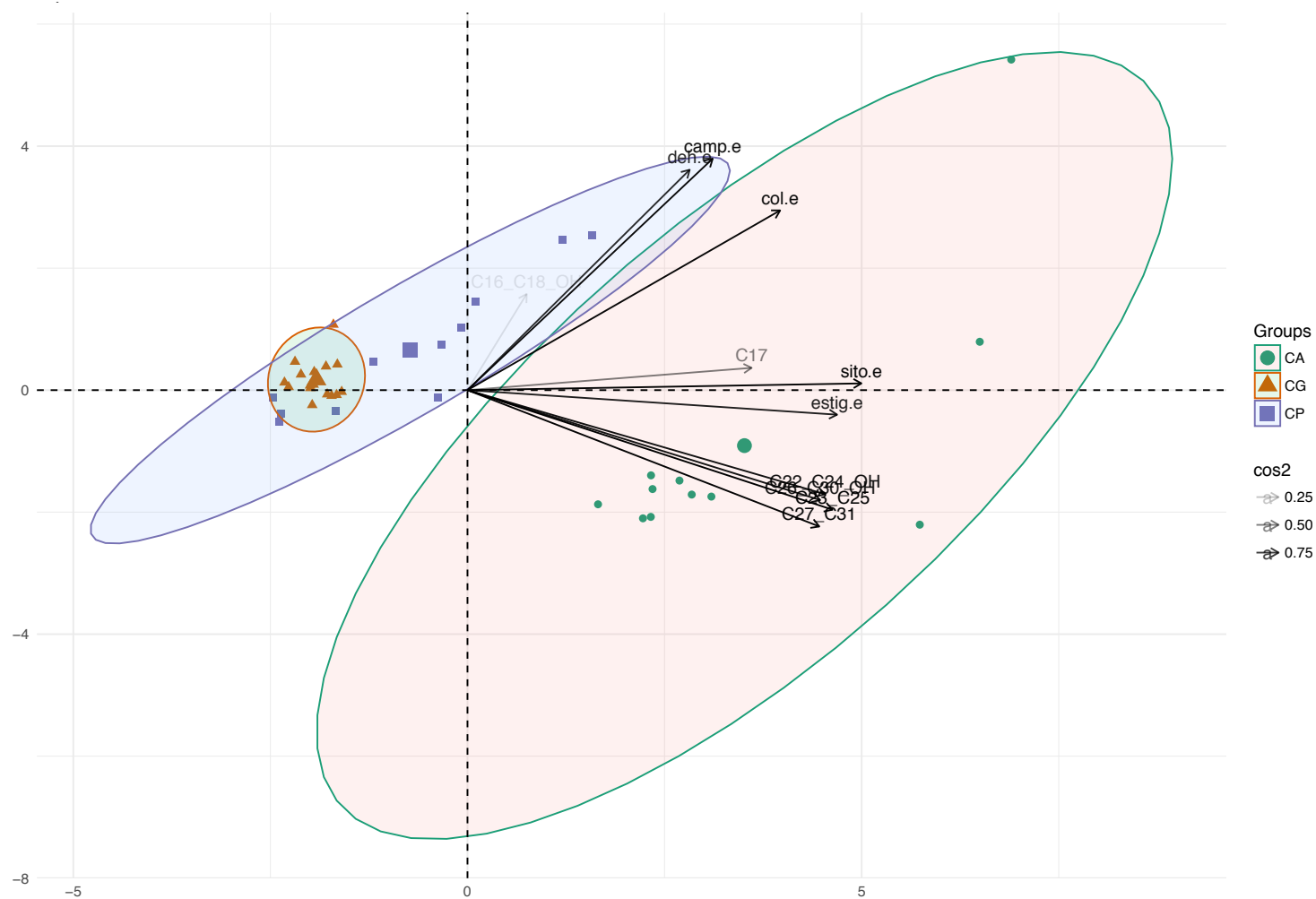


Figura S2. PCA com os três testemunhos (CA,CP e CG). Eixo horizontal = Eixo 1 (61,5%); Eixo vertical = Eixo 2 (18,9%). Variáveis utilizadas (n -C₁₇, n -C₂₃+ n -C₂₅, n -C₂₇+ n -C₂₉+ n -C₃₁, n -C₁₆-OH+ n -C₁₈-OH, n -C₂₄-OH+ n -C₂₆-OH, n -C₂₈-OH+ n -C₃₀-OH+ n -C₃₂-OH, deidrocolesterol, colesterol, campesterol, estigmasterol, e sitosterol).

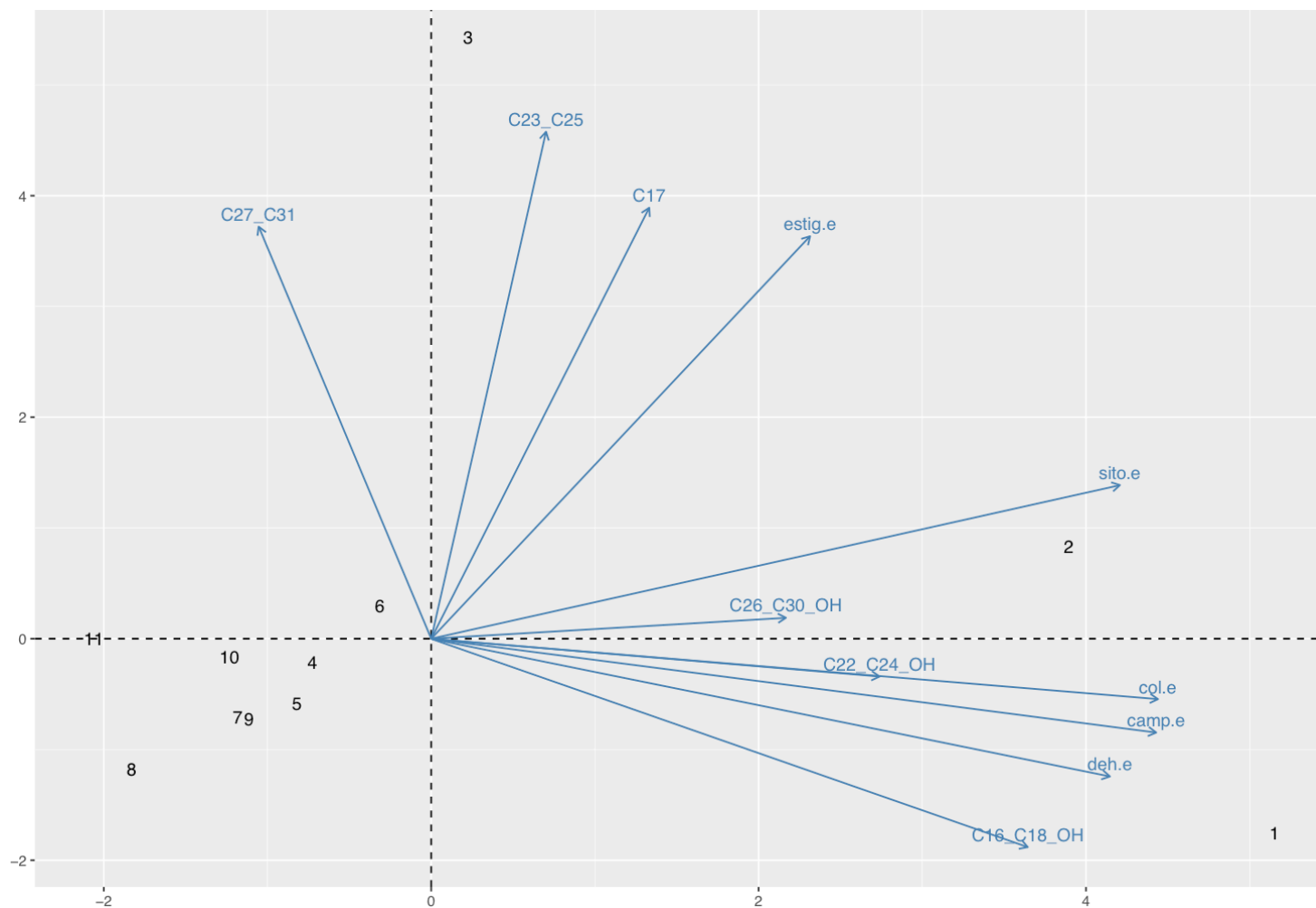


Figura S3. PCA do testemunho CA. Eixo horizontal = Eixo 1 (45,3%); Eixo vertical = Eixo 2 (29,8%). Variáveis utilizadas (n -C₁₇, n -C₂₃+ n -C₂₅, n -C₂₇+ n -C₂₉+ n -C₃₁, n -C₁₆-OH+ n -C₁₈-OH, n -C₂₄-OH+ n -C₂₆-OH, n -C₂₈-OH+ n -C₃₀-OH+ n -C₃₂-OH, dehidrocolesterol, colesterol, campesterol, estigmasterol, e sitosterol).

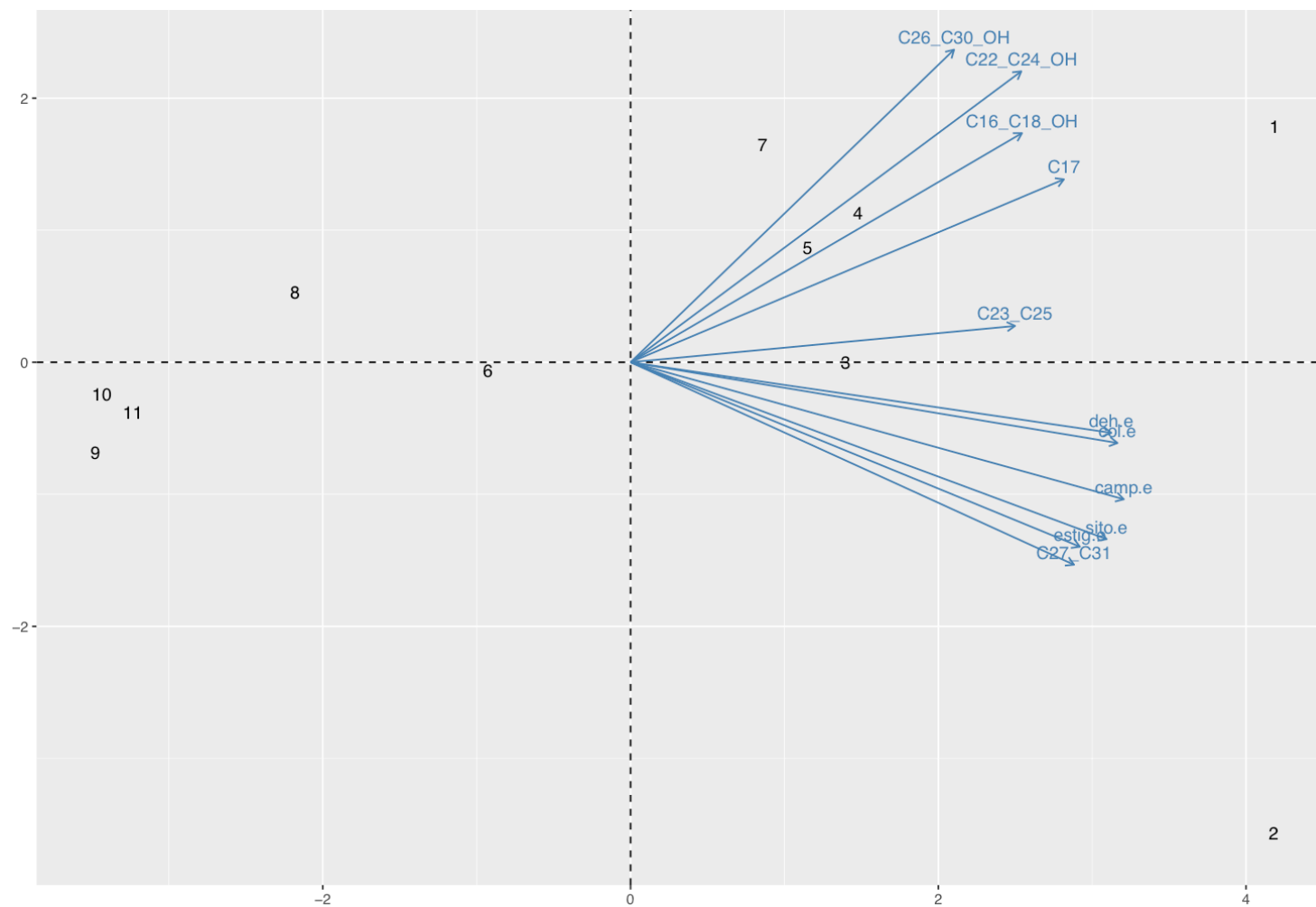


Figura S4. PCA do testemunho CP. Eixo horizontal = Eixo 1 (67,1%); Eixo vertical = Eixo 2 (17,8%). Variáveis utilizadas ($n\text{-C}_{17}$, $n\text{-C}_{23}+n\text{-C}_{25}$, $n\text{-C}_{27}+n\text{-C}_{29}+n\text{-C}_{31}$, $n\text{-C}_{16}\text{-OH}+n\text{-C}_{18}\text{-OH}$, $n\text{-C}_{24}\text{-OH}+n\text{-C}_{26}\text{-OH}$, $n\text{-C}_{28}\text{-OH}+n\text{-C}_{30}\text{-OH}+n\text{-C}_{32}\text{-OH}$, dehidrocolesterol, colesterol, campesterol, estigmasterol, e sitosterol).

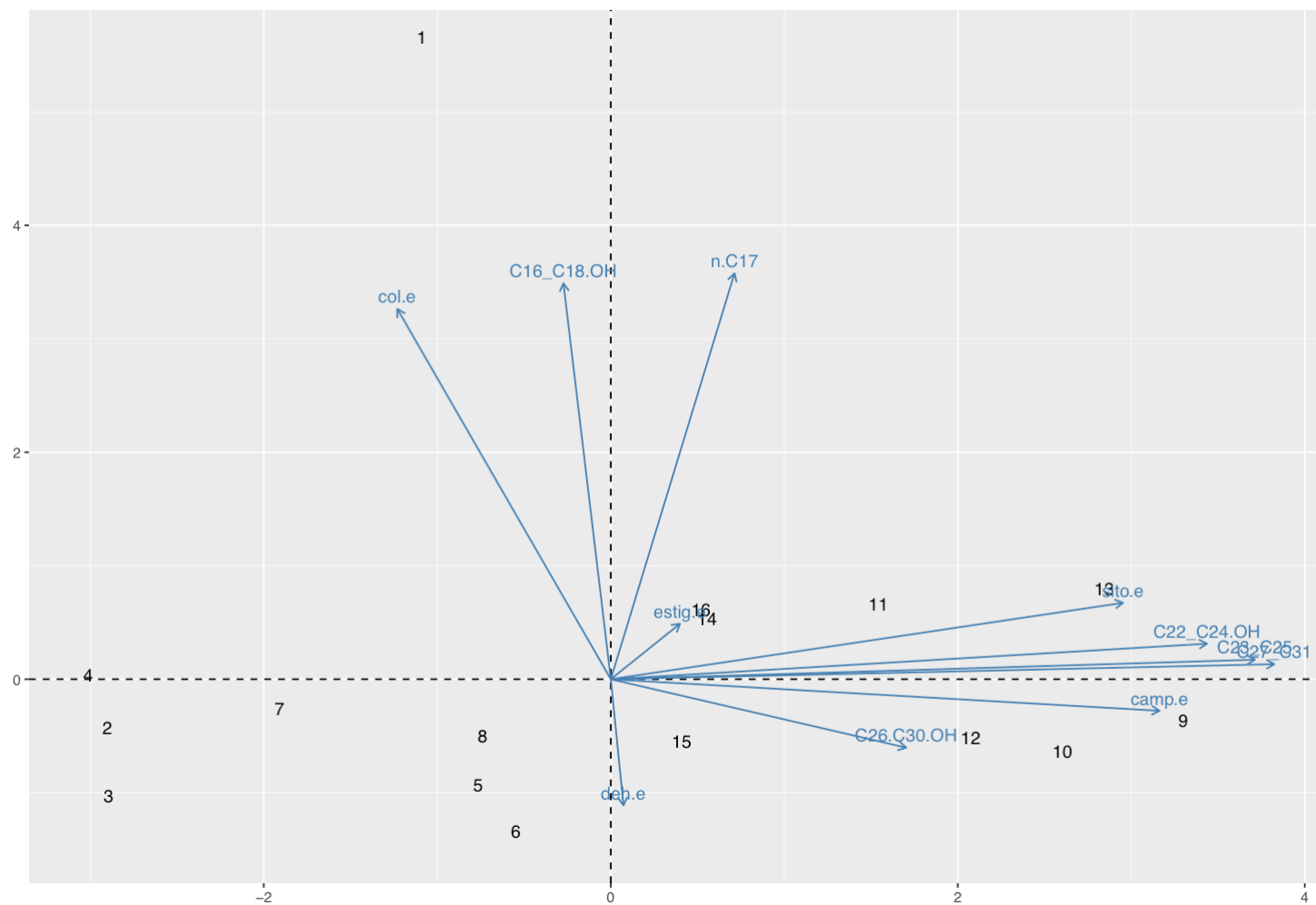


Figura S5. PCA do testemunho CG. Eixo horizontal = Eixo 1 (37.1%); Eixo vertical = Eixo 2 (22,1%). Variáveis utilizadas (n -C₁₇, n -C₂₃+ n -C₂₅, n -C₂₇+ n -C₂₉+ n -C₃₁, n -C₁₆-OH+ n -C₁₈-OH, n -C₂₄-OH+ n -C₂₆-OH, n -C₂₈-OH+ n -C₃₀-OH+ n -C₃₂-OH, deidrocolesterol, colesterol, campesterol, estigmasterol, e sitosterol).

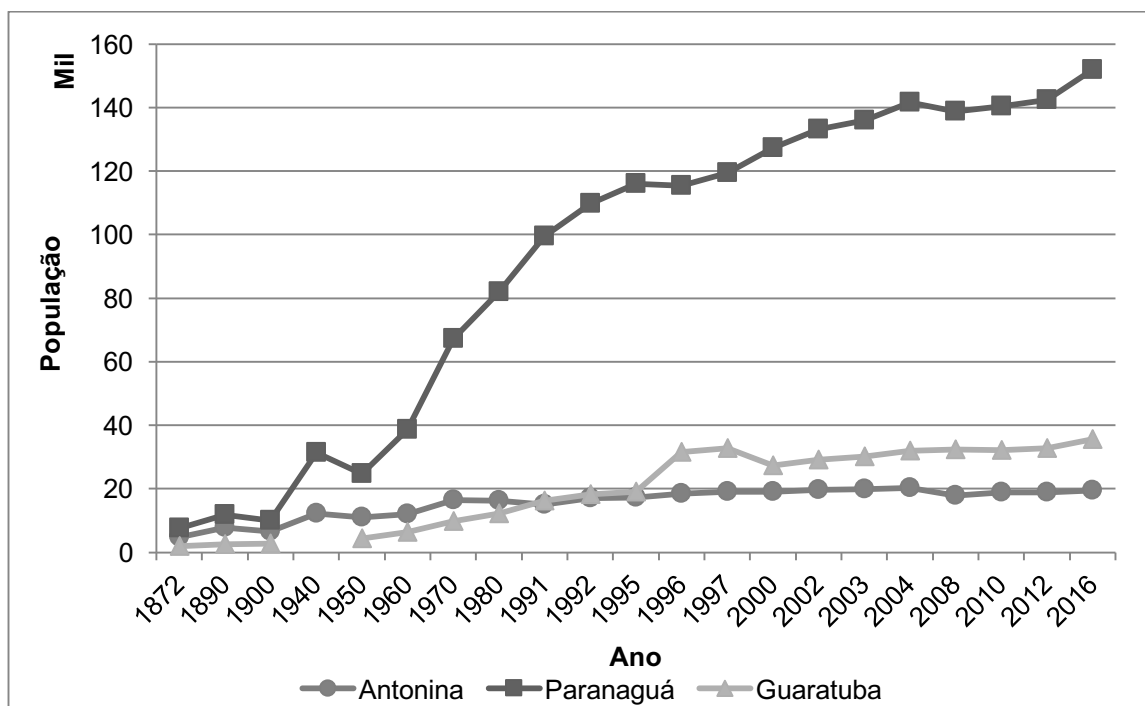


Figura S6. Censos demográficos e estimativas das populações para os municípios de Antonina, Parangará e Guaratuba.(IBGE, 2017). No ano de 1938 o município de Guaratuba foi extinto passando a população a ser contabilizada no município de Parangará e foi restituído em 1947 (Câmara Municipal de Guaratuba, 2011).