

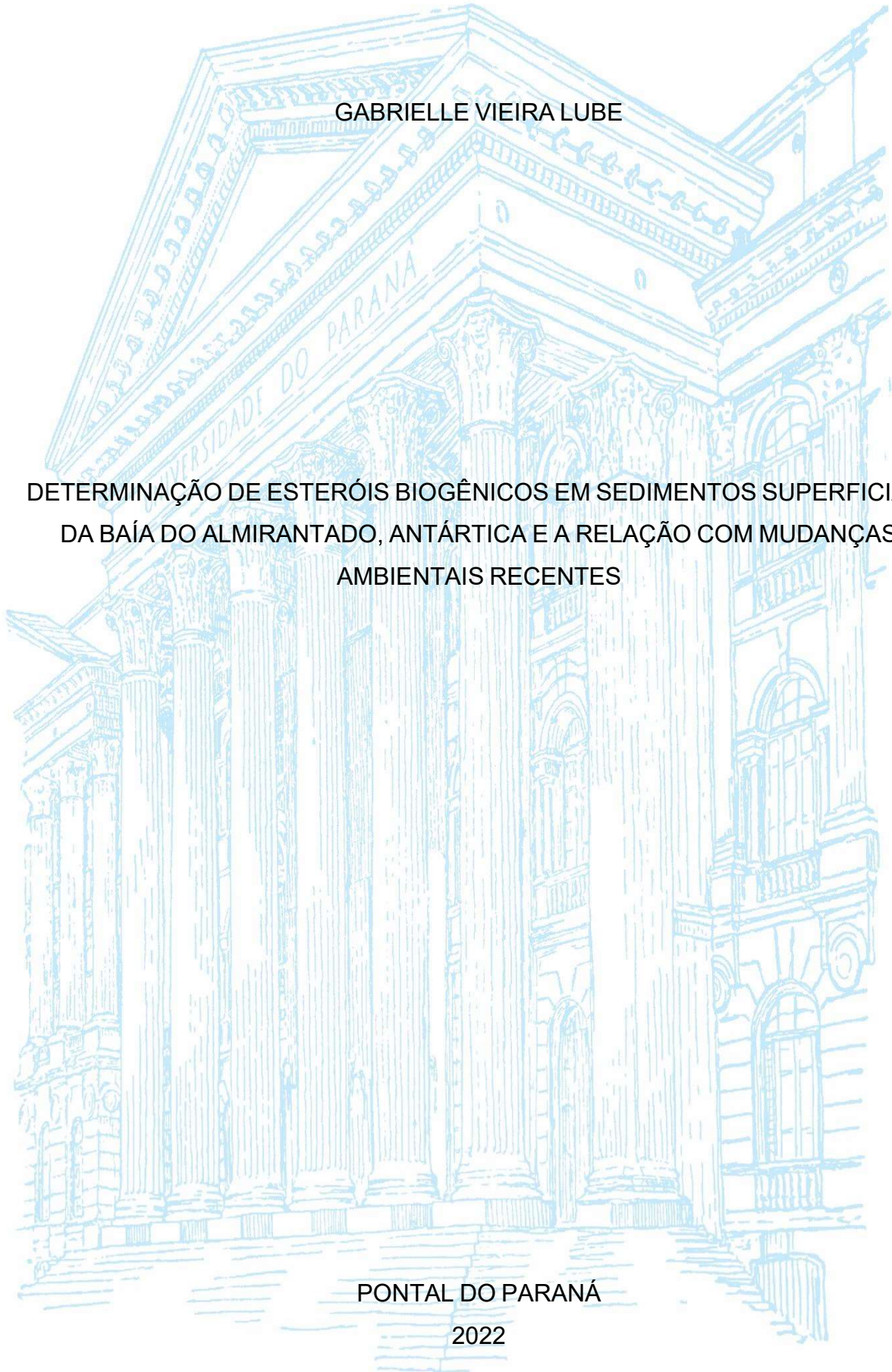
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GABRIELLE VIEIRA LUBE

DETERMINAÇÃO DE ESTERÓIS BIOGÊNICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS
DA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA E A RELAÇÃO COM MUDANÇAS
AMBIENTAIS RECENTES

PONTAL DO PARANÁ

2022



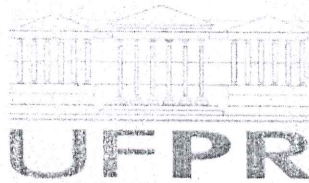
GABRIELLE VIEIRA LUBE

DETERMINAÇÃO DE ESTERÓIS BIOGÊNICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS
DA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA E A RELAÇÃO COM MUDANÇAS
AMBIENTAIS DAS RECENTES

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Graduação em Oceanografia, Campus Pontal do Paraná - Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Oceanografia.

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins

PONTAL DO PARANÁ
2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DO CURSO DE OCEANOGRAFIA
Avenida Deputado Aníbal Khury, 2033, - Bairro Balneário Pontal do Sul, Pontal do Paraná/PR, CEP 83255-976
Telefone: (41) 3511-8626 - <http://www.ufpr.br/>

ATA DE REUNIÃO

TERMO DE APROVAÇÃO

Gabrielle Vieira Lube

“DETERMINAÇÃO DE ESTERÓIS BIOGÊNICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA E A RELAÇÃO COM MUDANÇAS AMBIENTAIS RECENTES”

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

Prof. Dr. César de Castro Martins

Prof. Orientador - Centro de Estudos do Mar (CPP-CEM) - UFPR

Prof. Dr. Rafael André Lourenço

Universidade de São Paulo (USP)

Dra. Ana Caroline Cabral

Pós Doutoranda PGSISCO - CPP-CEM/UFPR

Pontal do Paraná, 15 de setembro de 2022

A minha vó Neide, que sempre me encorajou a ir atrás dos meus sonhos, que me ensinou a ser uma mulher forte e perseverante. Também dedico este TCC, a minha mãe, por despertar meu amor pela Oceanografia e por fazer com que esse sonho se tornasse realidade.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a meus maravilhosos pais, Sr. Jaime e Dona Solenir pelos eternos ensinamentos, apoio e por nunca desacreditarem de mim e do meu sonho. Vocês são meus exemplos de vida e com certeza eu não estaria onde estou, se não fosse pelo esforço de vocês.

Aos meus irmãos, Jujuba e Lucão, pelo incentivo, risadas, companheirismo, e principalmente pelas palhaçadas nas horas difíceis. Obrigada por sempre estarem do meu lado, mesmo longe, e por entenderem minha ausência nesse período.

Agradeço a todos da minha família, meus tios e tias, primos e primas, aos meus avôs Ambrósio, Luiza e Regino e em especial, minha querida vó Neide, que nos deixou durante a pandemia. Tenho certeza de que a senhora está comemorando este momento comigo, sinto sua falta.

A todos os meus amigos e amigas da graduação, que sempre me proporcionaram momentos felizes ao longo desses cinco anos de curso, e por terem dado toda força necessária para conclusão deste trabalho.

Sou extremamente grata a todos os meus professores (as), que me ajudaram no meu progresso acadêmico. E claro, obrigada Claudinha por sempre esclarecer várias dúvidas ao longo desses anos e ser tão gentil e paciente. Também deixo aqui a minha homenagem aos professores Carlos Soares e Paulo Lana, que foram muito mais do que grandes mestres e jamais serão esquecidos.

É com muita admiração e enorme respeito que também mostro minha gratidão ao meu professor e orientador César, pela sua confiança e dedicação inabalável. E além disso, por aguentar meus surtos e inúmeras dúvidas em cada reunião e e-mails trocados.

Não poderia deixar de agradecer ao Time LaGPoM, em especial, Amanda, Marines, Marina e Carol, por cada ajuda, conversa, parceria e ensinamento

Agradeço ao Lourival Pereira de Souza e Satie Taniguchi do LabQOM do IOUSP, pela extração das amostras e injeção no GC-FID, respectivamente.

Agradeço a Prof^a. Rosalinda Carmela Montone, do IOUSP, coordenadora geral de diferentes projetos ao longo das últimas duas décadas e que cedeu as amostras e dados para este estudo.

Agradeço também a Ana Lúcia Dauner e Marines Wilhelm pela integração dos cromatogramas e geração de parte dos dados.

A banca examinadora, Dr^a. Ana Caroline Cabral e Prof. Dr. Rafael André Lourenço, pelo compartilhamento de conhecimento e pela disponibilidade em ler este TCC.

Agradeço ao CNPq, MCTI e PROANTAR pelo auxílio financeiro e pelas bolsas de iniciação científica ao longo dos últimos anos através do programa PIBIC.

“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito curta, para ser insignificante”

— Charlie Chaplin

“Se você quer construir um navio, não dê ordens às pessoas para juntar madeira ou atribua-lhes tarefas e trabalho, mas sim ensine-os a desejar a infinita imensidão do oceano”

— Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

O Continente Antártico é considerado uma das áreas mais intocadas do planeta devido à sua localização geográfica e à distância de regiões povoadas. Nas últimas décadas, a Península Antártica apresentou uma acentuada elevação da temperatura, sendo maior que a média global. A principal consequência desta alteração, está ligada a perda de área e volume das geleiras, gerando uma maior descarga de material continental para o ambiente glacio-marinho, trazendo assim, mudanças na dinâmica do carbono na área. Entender o funcionamento e a interação entre oceano e atmosfera, atrelado ao papel dos oceanos no ciclo global do carbono em sua complexidade, tem sido um desafio para a comunidade científica. Os esteróis são importantes ferramentas biogeoquímicas, utilizadas para compreender as fontes, o transporte e o destino de compostos orgânicos no compartimento marinho, além de atuarem como impressões digitais da produção primária em diferentes escalas de tempo. Assim, o presente trabalho busca investigar a distribuição espaço-temporal de marcadores geoquímicos (esteróis) como indicadores de origem, variações no aporte, preservação e degradação da matéria orgânica sedimentar em amostras de sedimentos superficiais. A amostragem foi realizada ao longo das três grandes enseadas da baía, sendo elas: Enseada Martel onde localiza-se a estação brasileira Comandante Ferraz (EACF), na Enseada Mackellar, na qual está a estação peruana Machu Picchu e na Enseada Ezcurra, onde encontra-se a estação polonesa Henryk Arctowski. Os esteróis foram analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama após extração em Soxhlet, purificação em coluna de adsorção e reação de derivação. Os resultados obtidos sugerem que nesse ambiente há uma multiplicidade de fontes marinhas e a variabilidade da concentração ao longo do tempo pode indicar predomínio ou declínio das espécies produtoras face às mudanças ambientais. O colesterol foi o esteroide dominante (média = $2,85 \pm 1,63 \mu\text{g g}^{-1}$), sendo que as contribuições de fezes de pinguins e focas assim como aportes associados ao fito e zooplâncton justificam esta tendência. O sitosterol apresentou uma média de concentração igual a $1,42 \pm 0,53 \mu\text{g g}^{-1}$. Brassicasterol e estigmasterol, foram detectados em praticamente todas as amostras ao longo da série temporal, com médias iguais a $0,84 \pm 0,23$ e $0,47 \pm 0,19 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, evidenciando a contribuição de diatomáceas, cianobactérias e dinoflagelados para a MO depositada nos sedimentos marinhos. Além disso, as diferenças de concentração entre as enseadas, também podem refletir a variação na abundância dos organismos associados a estes esteróis em diferentes locais, indicando que sua distribuição no ambiente nem sempre é homogênea. Por fim, durante o período de 2011-2012 e 2014-2015 todos os compostos apresentaram concentrações mais elevadas. A partir desta constatação, avaliou-se que a variabilidade nas concentrações dos esteróis biogênicos pode estar relacionada com mudanças ambientais, como a variação de temperatura da superfície do mar na localidade.

Palavras-chave: Marcadores geoquímicos; esteróis biogênicos; matéria orgânica; Península Antártica.

ABSTRACT

The Antarctic Continent is considered one of the most untouched areas on the planet due to its geographical location and distance from populated regions. In recent decades, the Antarctic Peninsula has experienced a sharp rise in temperature, being higher than the global average. The main consequence of this change is linked to the loss of area and volume of the glaciers, generating a greater discharge of continental material to the glaciomarine environment, thus bringing changes in the dynamics of carbon in the area. Understanding the functioning and interaction between ocean and atmosphere, linked to the ocean role in the global carbon cycle in its complexity, has been a challenge for the scientific community. Sterols are important biogeochemical tools applied to understand the sources, transport, and fate of organic compounds in the marine environment. In addition, they act as fingerprints of primary production at different time scales. Thus, the present work seeks to investigate the spatio-temporal distribution of geochemical markers (sterols) as indicators of origin, variations in input, preservation, and degradation of sedimentary organic matter in samples of surface sediments. Sampling was carried out along the three major inlets of the bay, namely: Martel, where the Brazilian station Comandante Ferraz (EACF) is located, Mackellar, where the Peruvian station Machu Picchu is located, and Ezcurra, where the Polish station Henryk Arctowski is located. The sterols were analyzed by gas chromatography with a flame ionization detector after Soxhlet extraction, purification in the liquid adsorption column, and derivatization reaction. The results obtained suggest that in this environment there is a multiplicity of marine sources and the variability of the concentration over time may indicate a predominance or decline of producing species in the face of environmental changes. Cholesterol was the dominant sterol (mean = $2.85 \pm 1.63 \mu\text{g g}^{-1}$), and the contributions of penguins and seals feces as well as inputs associated with phyto- and zooplankton explained this trend. Sitosterol showed an average concentration of $1.42 \pm 0.53 \mu\text{g g}^{-1}$. Brassicasterol and stigmasterol were detected in practically all samples along the time series, with averages equal to 0.84 ± 0.23 and $0.47 \pm 0.19 \mu\text{g g}^{-1}$ respectively, evidencing the contribution of diatoms, cyanobacteria, and dinoflagellates to the buried organic matter in marine sediments. In addition, the concentration differences between inlets may also reflect the variation in the abundance of organisms in different locations, indicating that their distribution in the environment is not always homogeneous. Finally, during the period 2011-2012 and 2014-2015, all compounds showed higher concentrations. Based on the results, the variability in the concentrations of biogenic sterols was evaluated, which may be related to environmental changes, such as the variation in sea surface temperature in the locality.

Keywords: organic biomarkers; biogenic sterols; organic matter; Antarctica.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA BÁSICA DOS ESTERÓIS	19
FIGURA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS ESTERÓIS ANALISADOS	20
FIGURA 3 - MAPA DA REGIÃO DA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA	25
FIGURA 4 - RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) DURANTE OS PERÍODOS AMOSTRADOS ENTRE 2002 ATÉ 2019, NA ENSEADA MARTEL	38
FIGURA 5 - BOX-PLOTS DA DISTRIBUIÇÃO DE ESTERÓIS BIOGÊNICOS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) EM CADA LOCAL DE AMOSTRAGEM DA ENSEADA MARTEL	39
FIGURA 6 - CONTRIBUIÇÃO DE CADA ESTEROL ANALISADO NA ENSEADA MARTEL	40
FIGURA 7 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS ESTERÓIS ANALISADOS, PARA OS PONTOS DE COLETA DA ENSEADA MARTEL	41
FIGURA 8 - RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) DURANTE OS PERÍODOS AMOSTRADOS ENTRE 2002 ATÉ 2019, NA ENSEADA MACKELAR	42
FIGURA 9 - BOX PLOTS DA DISTRIBUIÇÃO DE ESTERÓIS BIOGÊNICOS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) EM CADA LOCAL DE AMOSTRAGEM DA ENSEADA MACKELAR	44
FIGURA 10 - CONTRIBUIÇÃO DE CADA ESTEROL ANALISADO NA ENSEADA MACKELAR	46

FIGURA 11 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS ESTERÓIS ANALISADOS, PARA OS PONTOS DE COLETA DA ENSEADA MACKELAR	46
FIGURA 12 - RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) DURANTE OS PERÍODOS AMOSTRADOS ENTRE 2002 ATÉ 2019, NA ENSEADA EZCURRA	47
FIGURA 13 - BOX PLOTS DA DISTRIBUIÇÃO DE ESTERÓIS BIOGÊNICOS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) EM CADA LOCAL DE AMOSTRAGEM DA ENSEADA MACKELAR	48
FIGURA 14 - CONTRIBUIÇÃO DE CADA ESTEROL ANALISADO NA ENSEADA EZCURRA	49
FIGURA 15 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS ESTERÓIS ANALISADOS, PARA OS PONTOS DE COLETA DA ENSEADA MACKELAR	50
FIGURA 16 - RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) DURANTE OS PERÍODOS AMOSTRADOS ENTRE 2002 ATÉ 2019, NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA	51
FIGURA 17 - BOX-PLOTS DA DISTRIBUIÇÃO DE ESTERÓIS BIOGÊNICOS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) EM CADA LOCAL DE AMOSTRAGEM NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA	53
FIGURA 18 - CONTRIBUIÇÃO DE CADA ESTEROL ANALISADO NA BAÍA DO ALMIRANTADO	54
FIGURA 19 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS ESTERÓIS ANALISADOS NA BAÍA DO ALMIRANTADO	55

FIGURA 20 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DA CONCENTRAÇÃO DO BRASSICASTEROL (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) PELA VARIAÇÃO DE TSM (EM $^{\circ}\text{C}$), NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA	58
FIGURA 21 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DA CONCENTRAÇÃO DO SITOSTEROL (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) PELA VARIAÇÃO DE TSM (EM $^{\circ}\text{C}$), NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA	58
FIGURA 22 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ESTIGMASTEROL (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) PELA VARIAÇÃO DE TSM (EM $^{\circ}\text{C}$), NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA	59
FIGURA 23 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DA CONCENTRAÇÃO DO COLESTEROL (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) PELA VARIAÇÃO DE TSM (EM $^{\circ}\text{C}$), NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA	60
FIGURA 24 - VARIAÇÃO TEMPORAL DAS CONCENTRAÇÕES DE ESTERÓIS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) PELA FLUTUAÇÃO DA TSM (EM $^{\circ}\text{C}$), NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA	61

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS COLETADOS NA ÁREA DE ESTUDO, BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA	27
TABELA 2 - DATAS DAS CAMPANHAS AMOSTRAIS, MÉTODO EMPREGADO NAS COLETAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL E MÉTODO ANALÍTICO UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DO ESTERÓIS	28
TABELA 3 - CONCENTRAÇÕES DE COLESTEROL (EM $\mu\text{g g}^{-1}$), OBTIDOS NAS DIFERENTES ENSEADAS DA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA	34
TABELA 4 - CONCENTRAÇÕES DE BRASSICASTEROL (EM $\mu\text{g g}^{-1}$), OBTIDOS NAS DIFERENTES ENSEADAS DA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA	34
TABELA 5 - CONCENTRAÇÕES DE ESTIGMASTEROL (EM $\mu\text{g g}^{-1}$), OBTIDOS NAS DIFERENTES ENSEADAS DA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA	35
TABELA 6 - CONCENTRAÇÕES DE SITOSTEROL (EM $\mu\text{g g}^{-1}$), OBTIDOS NAS DIFERENTES ENSEADAS DA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA	35
TABELA 7 - DADOS DE TEMPERATURA SUPERFICIAL ANUAL E SAZONAL DA ÁGUA DO MAR (TSM, EM $^{\circ}\text{C}$), NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA	36
TABELA 8 - RESULTADOS REFERENTE AO TESTE DE KRUSKAL-WALLIS NA ENSEADA MARTEL	38
TABELA 9 - RESULTADOS REFERENTE AO TESTE DE KRUSKAL-WALLIS NA ENSEADA MACKELAR	43
TABELA 10 - RESULTADOS REFERENTE AO TESTE DE KRUSKAL-WALLIS NA BAIA DO ALMIRANTADO	52
TABELA 11 - RESULTADOS REFERENTE AO TESTE DE CORRELAÇÃO DE SPEARMAN NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA	57

LISTA DE SIGLAS

ACP – Análise de Componentes Principais

BA – Baía do Almirantado

CG-DIC – Cromatógrafo Gasoso com Detector de Ionização de Chama

EACF – Estação Brasileira Comandante de Ferraz

EB – Estreito de Bransfield

LD – Limite de Detecção

MO – Matéria Orgânica

NC – Não Coletado

PA - Península Antártica

PCA - *Principal Component Analysis*

UFPR – Universidade Federal do Paraná

USP – Universidade de São Paulo

TSM – Temperatura da Superfície do Mar

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.1.2 Objetivos específicos	17
2.2 HIPÓTESE	17
3 REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS	18
3.2 ESTERÓIS COMO MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS	19
3.3 ESTERÓIS COMO INDICADORES DA ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA BIOGÊNICA	21
3.4 MUDANÇAS AMBIENTAIS E A CONEXÃO COM A PRODUÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NO CONTINENTE ANTÁRTICO	23
4 ÁREA DE ESTUDO	25
5 MATERIAL E MÉTODOS	27
5.1 COLETA DAS AMOSTRAS	27
5.2 DETERMINAÇÃO DOS MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS	29
5.2.1 Materiais, solventes e soluções padrão	29
5.2.2 Determinação dos esteróis	29
5.2.2.1 Procedimento analítico descrito por Kawakami & Montone (2002)	30
5.2.2.2 Procedimento analítico descrito por Wisnieski et al. (2016)	30
5.2.3. Análise instrumental	31
5.2.4. Controle de qualidade e limite de detecção	32
5.4. ANÁLISE DOS DADOS	32
6 RESULTADOS	34
6.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE ESTERÓIS BIOGÊNICOS	36
6.1.1 Esteróis biogênicos na Enseada Martel	37
6.1.2 Esteróis biogênicos na Enseada Mackelar	42
6.1.3 Esteróis biogênicos na Enseada Ezcurra	47
6.1.4 Relação geral dos esteróis na Baía do Almirantado	50
6.2. VARIAÇÃO TEMPORAL DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS NA BAÍA DO ALMIRANTADO E A SUA RELAÇÃO COM MUDANÇAS NA TEMPERATURA DA SUPERFÍCIE DO MAR	56
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1. INTRODUÇÃO

O Continente Antártico é considerado uma das áreas mais intocadas do planeta devido à sua localização geográfica, à distância de regiões povoadas e suas características climáticas peculiares (MARTINS *et al.*, 2021). Nas últimas décadas, as áreas polares do planeta Terra tem passado por uma série de mudanças físico-ambientais manifestadas por alterações nos modelos de ventos, na cobertura do oceano por gelo e na hidrologia (TURNER *et al.*, 2005; SU *et al.*, 2022). Os sistemas ecológicos e criosféricos que constituem a Península Antártica são capazes de responder dinamicamente às mudanças ambientais que ocorrem em uma escala local e global (STENNI *et al.*, 2017).

Algumas das respostas de como a Antártica tem respondido a estas mudanças podem ser obtidas a partir de estudos envolvendo o ciclo hidrológico, que é peculiar para esta região, e através do ciclo do carbono (LANNUZEL *et al.*, 2007). Assim, esta região torna-se relevante nos estudos dos ciclos geoquímicos da matéria orgânica (MO), onde se assume que a ciclagem está basicamente relacionada aos processos de origem biogênica autóctone, não havendo interferência significativa de aportes de origem antrópica (LAUREILLARD *et al.*, 1997).

Segundo Wisnieski *et al.* (2014), além da distância para as principais fontes de poluição, a região Antártica apresenta características peculiares como a baixa temperatura média anual, uma marcante sazonalidade e a ausência de plantas superiores. Estas características garantem um elevado grau de especificidade de esteróis quanto às fontes de MO, desde a coluna d'água até os sedimentos. Os organismos presentes na coluna d'água correspondem à principal fonte de MO sedimentar de origem biogênica e, conseqüentemente, de lipídios para os sedimentos. Esta contribuição está estritamente associada à sazonalidade e ao ciclo de vida destes organismos.

Nesse contexto, a identificação de alterações ambientais em diferentes escalas de tempo pode ser realizada através da aplicação de ferramentas biogeoquímicas, nas quais se encaixam os marcadores orgânicos geoquímicos (BIRGEL *et al.*, 2004; CASTAÑEDA *et al.*, 2011).

Marcadores orgânicos geoquímicos têm sido utilizados para estudar processos naturais em diversos ecossistemas, incluindo o ambiente marinho antártico, uma vez que tendem a manter a estrutura carbônica básica e até mesmo detalhes do grupo funcional da molécula associada à fonte original, resistindo à degradação e as alterações diagenéticas (EGLINTON & EGLINTON, 2008; BÍCEGO *et al.*, 2009; DERRIEN *et al.*, 2017). Além disso, por se tratarem de moléculas com caráter apolar e, portanto, hidrofóbicas, estes compostos tendem a se associar ao material particulado, alcançando as maiores concentrações nos sedimentos (HERNANDES, 2009).

O sedimento tem sido utilizado como um substrato no qual processos naturais e antrópicos ficam registrados, pois esse compartimento possui um importante papel em ambientes aquáticos, atuando como fonte e sumidouro de compostos orgânicos e, conseqüentemente, reservatórios de substâncias químicas (TORRES *et al.*, 2012; LIU & AN, 2020). Em função disso, informações sobre a entrada de MO em sedimentos e como o registro dessas entradas estão refletidas em sedimentos recentemente depositados são importantes para se entender melhor os ciclos biogeoquímicos globais (WISNIESKI *et al.*, 2016).

O material particulado e o sedimento apresentam material biodetrítico e organismos vivos, onde as distribuições de diferentes classes de lipídeos, entre elas os esteróis, acabam sendo importantes traçadores de fontes e destinos da MO no ambiente marinho (LI *et al.*, 2022). Dessa forma, é possível realizar a distinção entre fontes alóctones, autóctones e entradas antropogênicas com base em diferenças nas estruturas moleculares, posições de grupos funcionais e comprimentos de cadeias alifáticas (DERRIEN *et al.*, 2017). Além disso, esteróis podem resistir à degradação microbiana e, portanto, podem ser bem preservados em sedimentos terrestres e marinhos na escala do tempo geológico, servindo como impressões digitais da produtividade primária (WISNIESKI *et al.*, 2014; DAUNER *et al.*, 2017).

Informações importantes, tais como fontes específicas, condições de deposição e preservação da MO no ambiente, podem ser geradas através de avaliações detalhadas dos lipídios presentes no sedimento (WISNIESKI *et al.*, 2014). Ainda, podem contribuir para o entendimento de possíveis conversões moleculares e transformações diagenéticas que auxiliam na identificação do

potencial redox do fundo marinho (JENG & HAN, 1995 LAUREILLARD *et al.*, 1997).

Neste tipo de ambiente, o conhecimento da natureza e quantidade de MO no oceano e a interação com os sistemas químicos e biológicos são fundamentais para entender a ciclagem de carbono intimamente relacionada a processos naturais e antropogênicos em sistemas marinhos (DAUNER *et al.*, 2017). Assim, para uma melhor compreensão do ciclo biogeoquímico do carbono no oceano, é essencial identificar as fontes de MO e estudar os processos responsáveis pela alteração deste reservatório de carbono (CHRISTODOULOU *et al.*, 2009).

Diante disso, tem-se que os estudos envolvendo a distribuição da MO geram informações sobre a importância relativa das suas diferentes fontes (marinha, terrestre ou antropogênica), bem como as condições particulares de deposição e soterramento (LI *et al.*, 2020). Tais informações facilitam no entendimento e interpretação de padrões resultantes da interação destes processos complexos, especialmente em um ambiente tão particular e prístino como o Antártico (COLOMBO *et al.*, 1997).

Nesse contexto, devido ao notável interesse científico da região de estudo e as peculiaridades que tornam os ecossistemas costeiros antárticos frágeis e de recuperação lenta, este trabalho busca avaliar a distribuição espaço-temporal de marcadores geoquímicos (esteróis) como indicadores de origem, variações no aporte, preservação e degradação da MO sedimentar, no sentido de compreender a variabilidade nas concentrações dos esteróis biogênicos, e às conexões com os efeitos causados com mudanças ambientais, como a variação de temperatura na localidade.

A compreensão do ciclo do carbono natural e antrópico no ambiente antártico se enquadra no plano de ação (2013-2022) focado nas “*Mudanças Climáticas e o Oceano Austral*”, que destaca a importância de investigações dos processos biogeoquímicos frente às mudanças ambientais locais e que possam ter impacto no clima do Brasil e do Atlântico Sul. Além disso, também é relevante no contexto da Agenda 2030 das Nações Unidas, principalmente dentro dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável números 13, relativo à tomar medidas urgentes para combater a mudança climática; e número 14, que determina a conservação e uso sustentável dos oceano para o desenvolvimento sustentável (UN, 2015).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

- Estudar a distribuição espaço-temporal de marcadores geoquímicos (esteróis) como indicadores de origem, variações no aporte, preservação e degradação da MO sedimentar em amostras de sedimentos superficiais recentes coletados na Baía do Almirantado, Antártica, entre 2002 até 2018, e relacionar os efeitos causados com mudanças ambientais, como a variação de temperatura na localidade.

2.1.2 Objetivos Específicos

- Determinar a concentração de diferentes esteróis de origem biogênica, a fim de elucidar as principais fontes marinhas da MO sedimentar na região;
- Associar esteróis biogênicos detectados nos sedimentos com organismos marinhos que sejam representativos para cada composto analisado;
- Compreender a variabilidade nas concentrações dos esteróis biogênicos ao longo do período analisado, e relacionar com mudanças ambientais, entre elas, a variação de temperatura da superfície do mar (TSM) na localidade;
- Investigar e comparar as concentrações dos esteróis biogênicos observados ao longo da escala espacial, a fim de entender a dinâmica destes compostos em cada uma das três principais enseadas que compõem a Baía do Almirantado.

2.2 HIPÓTESE

“Se diferentes organismos marinhos podem ser relacionados a diferentes esteróis biogênicos, então, a variabilidade nas concentrações destes marcadores biogeoquímicos em escala espaço-temporal irá refletir as mudanças ambientais associadas a distribuição destes organismos e a mudança climática local”.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS

Uma das maneiras de avaliar variações do ciclo da MO marinha é através dos marcadores orgânicos geoquímicos que se caracterizam pela sua natureza específica, resistência aos processos de degradação e estabilidade química, mantendo o registro de sua origem (DAUNER *et al.*, 2017). Estas substâncias são utilizadas como indicadores de eventos e processos ocorrentes na natureza, pelo fato de apresentarem uma estrutura molecular estável, sofrendo pouca ou nenhuma alteração em uma determinada escala de tempo (COLOMBO *et al.*, 1989).

Marcadores geoquímicos tais como *n*-alcanos, *n*-alcanóis, esteróis, alquenonas e ácidos graxos são frequentemente utilizados para caracterizar a distribuição de fontes de MO sedimentar em diferentes ambientes e escalas de tempo, pois podem ser atribuídos a uma fonte específica e são preservados após a deposição (BIRGEL *et al.*, 2004; CASTAÑEDA *et al.*, 2011), e assim podem ser relacionados a fontes marinhas e terrestres como fito- e zooplâncton, bactérias, macrófitas, plantas terrestres e atividades antropogênicas (HOLTVOETH *et al.*, 2010).

Segundo Colombo *et al.* (1997), ao ser introduzido na coluna d'água, os marcadores associam-se ao material particulado em suspensão que, ao sedimentar, são soterrados e preservados por longo período de tempo. Esse processo é facilitado devido às suas características químicas, como elevada massa molecular, caráter lipofílico e baixa solubilidade em água.

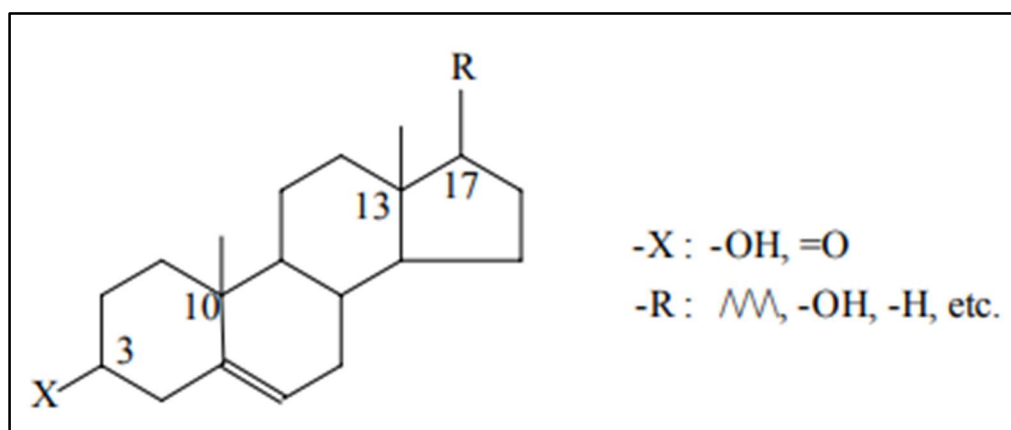
Sendo assim, o principal destino de marcadores orgânicos após serem introduzidos em ecossistemas aquáticos são os sedimentos de fundo, devido à sua capacidade de acumular e preservar compostos químicos ao longo do tempo e pela sua importância ecológica. Logo, os sedimentos possuem um papel determinante, já que atuam como sumidouro de compostos orgânicos e, portanto, reservatórios naturais de substâncias químicas capazes de indicar os processos naturais e antrópicos de transformação ambiental (WISNIESKI *et al.*, 2014).

3.2. ESTERÓIS COMO MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS

Os esteróis vêm sendo amplamente utilizados como indicadores de origem da MO biogênica e da introdução de esgoto no ambiente marinho, sendo essenciais para a obtenção de informações sobre processos ocorridos na natureza (HUGHES & THOMPSON, 2004; YUNKER *et al.*, 2005; CABRAL & MARTINS, 2018).

Os esteróis são compostos químicos que pertencem ao grupo dos álcoois. Apresentam um grupo hidroxila ligado na posição 3 e, em alguns casos, o grupo funcional hidroxila na posição 3 pode estar protegido, sob a forma de grupo cetônico, caracterizando as esteronas e estanonas (Figura 1).

FIGURA 1 - ESTRUTURA BÁSICA DOS ESTERÓIS



FONTE: Adaptado de Lourenço (2003).

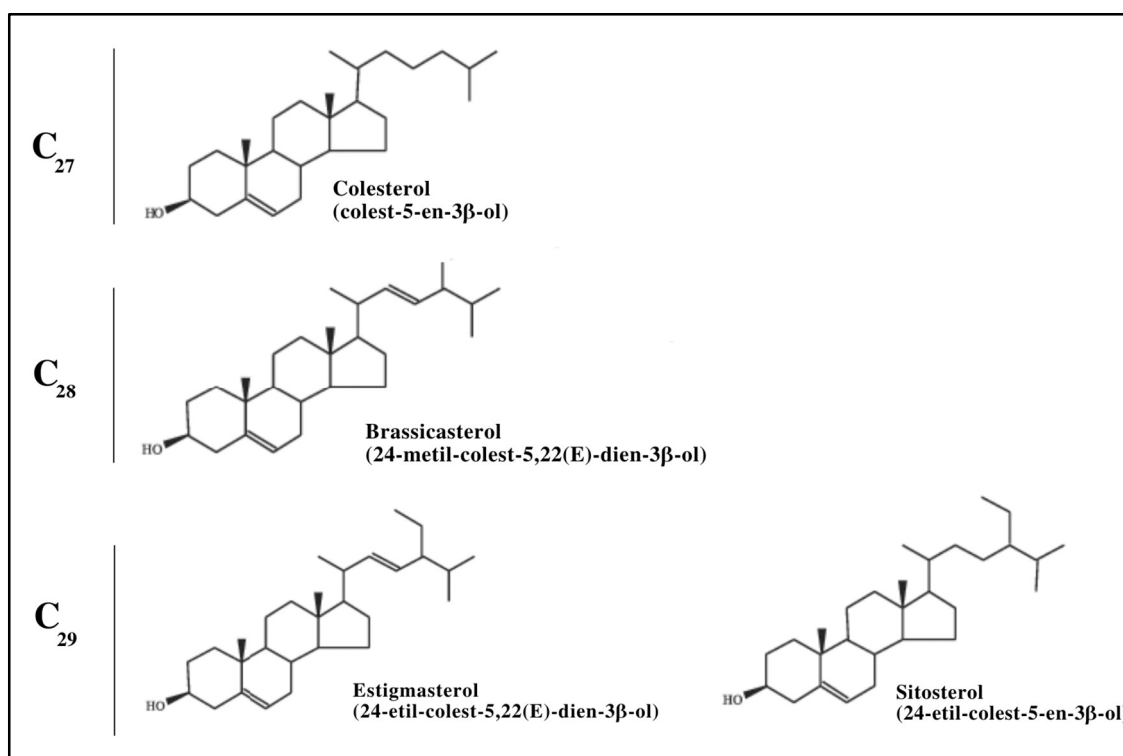
Os esteróis também possuem arranjos estruturais particulares como estruturas cíclicas com 5 e 6 átomos de carbono, duplas ligações em diferentes posições e padrão na cadeia lateral alifática, características estas restritas a sínteses que ocorrem em poucos grupos de organismos (VOLKMAN, 1986). Grande parte dos esteróis é pouco solúvel em água, associando-se ao material particulado ou acumulando-se nos resíduos sólidos, como os sedimentos (WANG *et al.*, 2016).

Os esteróis são essenciais para os organismos marinhos porque funcionam como componentes-chave na composição das membranas celulares e na regulação específica dos processos metabólicos (LAUREILLARD *et al.*, 1997).

Estes compostos são usados para distinguir fontes de MO marinha e terrestre através de sedimentos, geralmente pelo número de átomos de carbono na cadeia lateral alifática, de acordo com os potenciais organismos de fonte (VOLKMAN, 1986; BURNS & BRINKMAN, 2011; FAUX *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Os esteróis possuem ampla distribuição no ambiente marinho como resultado de numerosas transformações biológicas como síntese, diagênese, degradação, e sua biogeoquímica marinha (CESCHIM *et al.*, 2017). A resistência à degradação anaeróbica possibilita o acúmulo de esteróis em sedimentos, o que viabiliza sua determinação (NGUYEN *et al.*, 1995). Certos padrões na composição dos esteróis em amostras marinhas constituem importantes informações de caráter biogeoquímico (HUDSON *et al.*, 2001; DAUNER *et al.*, 2015). Na Figura 2, são mostradas as estruturas químicas dos esteróis avaliados neste estudo.

FIGURA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS ESTERÓIS ANALISADOS.



FONTE: Adaptado de Martins *et al.* (2007).

3.3. ESTERÓIS COMO INDICADORES DA ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA BIOGÊNICA

A maior parte dos esteróis presentes no ambiente marinho é sintetizada por um grupo restrito de organismos; assim é possível, através dessa relação, indicar as prováveis fontes predominantes de MO em uma região a partir do esterol encontrado (CESCHIM *et al.*, 2016).

A presença de esteróis C₂₇ pode ser atribuída ao zooplâncton (BURNS *et al.*, 2008; BECHTEL & SCHUBERT, 2009) e são menos comumente associados aos moluscos (JENG & HUH, 2004) e Rodophytas (LOPES *et al.*, 2011). Segundo Dauner *et al.* (2017), na Antártica estes esteróis são provavelmente derivados de moluscos próximos à costa e do zooplâncton presente em locais mais distantes das fontes terrígenas. Nas regiões antárticas, eles também podem estar associados a fezes de pinguins, pinípedes e odontocetos (MARTINS *et al.*, 2002; HUANG *et al.*, 2011).

No grupo dos esteróis C₂₇ encontram-se o dehidrocolesterol (colest-5,22E-dien-3 β -ol) e o dehidrocolestanol (5 α -colest-22-en-3 β -ol), sendo ambos biossintetizados pelo fitoplâncton e assimilados pelo zooplâncton; portanto, são fortes indicadores da presença desses organismos. Ainda, na composição dos esteróis C₂₇ encontram-se o colesterol (colest-5-en-3 β -ol) e o colestanol (5 α -colest-3 β -ol) (WISKIESKI *et al.*, 2014; DAUNER *et al.*, 2015).

O colesterol tem uma variabilidade de fontes no ambiente marinho pois é caracterizado como um constituinte importante em muitos organismos deste ambiente, podendo ser considerado como o principal esterol do plâncton marinho (VOLKMAN, 2005). Desta maneira, concentrações elevadas podem ser um indicativo de contribuição de zooplâncton, de uma ampla diversidade de fitoplâncton (MARTINS *et al.*, 2007), e conseqüentemente de toda a teia trófica marinha presente.

Além das fontes acima, na Antártica o colesterol pode representar contribuições de animais superiores, como as espécies de pinguins *Pygoscelis adeliae*, *Pygoscelis papua* e *Pygoscelis antarctica*, e de mamíferos marinhos, especialmente pinípedes, como elefantes marinhos (*Mirounga leonina*) e focas (*Lobodon carcinophagus*, *Leptonychotes weddelli*, *Hydrurga leptonyx* e *Arctocephalus gazella*), que habitam a Baía do Almirantado (WISNIESKI *et al.*, 2014).

Esteróis com 28 e 30 átomos de carbono no ambiente antártico são tipicamente relacionados ao fitoplâncton (diatomáceas e dinoflagelados, respectivamente) (VOLKMAN, 2006; BELT *et al.*, 2018). Portanto, este grupo de esteróis apresentam sua origem marinha, associado a *blooms* de algas primnisiófitas (*Phaeocystis* sp.) e de diatomáceas, cianobactérias e zooplâncton, onde sua presença indica contribuição desses organismos no ambiente. (VOLKMAN, 2006; WISNIESKI *et al.*, 2014).

Esteróis C₂₉ como o estigmasterol (24-etil-colest-5,22(E)-dien-3β-ol) e sitosterol (24-etil-colest-5-en-3β-ol) são comumente associados a plantas superiores em ambientes tropicais e temperados (VOLKMAN 2006; RONTANI *et al.*, 2014), embora possam estar relacionados a outros produtores primários como diatomáceas, crisófitas e algumas macroalgas do gênero *Chlorophyta* (VOLKMAN 2006) em oceano aberto e ambientes polares. sa

O sitosterol também pode ser encontrado em algumas espécies de microalgas, como as diatomáceas (VOLKMAN, 2003; DAUNER *et al.*, 2021) e em algumas espécies de Rhodophyta e Phaeophyta (LOPES *et al.* 2011). Também, podem ser derivados de detritos de macroalgas transportados para dentro da enseada pelas correntes. Sua abundância relativa em comparação com outros marcadores revela a importância desse insumo alóctone para ecossistema antártico (DAUNER *et al.*, 2017).

Juntamente com a introdução de esteróis insaturados chamados “parentais” (por exemplo: colesterol, brassicasterol, campesterol, estigmasterol e sitosterol), ocorre uma pequena contribuição de moléculas não insaturadas (colestanol, brassicastanol, campestanol, estigmastanol e sitostanol) (VOLKMAN, 2005).

Os esteróis não insaturados podem ser formados nos sedimentos marinhos como resultado da redução bacteriana de esteróis saturados, ou ainda, são passíveis de hidrogenação via processos diagenéticos ou pela ação bacteriana, durante a degradação da MO. São indicadores da preservação e degradação da MO sedimentar, sendo que a taxa destas reações aumenta com a diminuição do potencial redox do ambiente (RONTANI *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2016).

Já o esterol colestanol pode indicar contribuição de MO com origem no fito- e no zooplâncton. Esse composto também pode ser formado através da transformação diagenética do coprostanol (5β-colestan-3β-ol) para colestanol (5β → 5α) e da

hidrogenação do colesterol em ambientes anóxicos (MARTINS *et al.*, 2007); assim um alto nível de colestanol é um indicativo consistente de diagênese do colesterol (CHAN *et al.*, 1998). Além disso, o colesterol e o colestanol podem também ser sintetizados por várias espécies de diatomáceas e por algumas espécies de dinoflagelados (HUDSON *et al.*, 2001).

3.4. MUDANÇAS AMBIENTAIS E A CONEXÃO COM A PRODUÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NO CONTINENTE ANTÁRTICO

Desde o início do século XX, o oceano tem passado por mudanças sem precedentes causadas pelo aquecimento global (STOCKER *et al.*, 2013; GILLET *et al.*, 2021). A Península Antártica é um dos locais que estão aquecendo mais rapidamente do que outros no planeta, dessa forma, o aumento da temperatura tem sido atribuído ao declínio da área de gelo marinho (TURNER *et al.*, 2014). As maiores tendências anuais de aquecimento são encontradas desde as partes oeste e norte da Península até o Arquipélago das Shetlands do Sul, com aquecimento de cerca de 0,5 °C anual para os períodos de inverno entre 1951-2000 (MORRIS *et al.*, 2003; COOK *et al.*, 2013).

Segundo Walker (2005), embora a região Antártica seja caracterizada por baixas temperaturas anuais, esta pode ser considerada uma das regiões mais produtivas do mundo, onde sazonalmente ocorre o desenvolvimento e recuo do gelo marinho, e durante o verão acaba por liberar seu conteúdo à coluna de água. Este ciclo anual de formação e quebra do gelo marinho produz um padrão sazonal distinto da produtividade. Este padrão, por sua vez, resulta na coexistência de diferentes fontes para a produção primária microalgal, onde se inclui o próprio fitoplâncton, mas também as macroalgas associadas ao gelo e microalgas bênticas, demonstrando serem estas, as fontes importantes de carbono nas latitudes elevadas (HERNANDO *et al.*, 2018; WASIŁOWSKA *et al.*, 2022).

Estas características conferem a estes ambientes de altas latitudes um elevado

grau de especificidade quanto às fontes naturais de lipídios, desde a coluna d'água até os sedimentos, correspondendo a diferentes impressões digitais da produção primária em escalas variáveis de tempo atual e geológico (DAUNER *et al.*, 2015).

O aporte de MO do continente para o ambiente marinho antártico confere a este ambiente outra peculiaridade, uma vez que as diversas colônias de pinguins existentes podem ser consideradas umas das principais fontes de nutrientes (especialmente nitrogênio e fósforo) para o ecossistema marinho local (JUCHNOWICZ-BIERBASZ & RAKUSA-SUSZCZEWSKI, 2002; CESCHIM *et al.*, 2016).

Na Baía do Almirantado, o fitoplâncton é composto por algas provenientes do Estreito de Bransfield, pelo microfitobentos ressuspendido em pequenas ressurgências costeiras e por processo advectivos causados pelo degelo continental (KOPCZYŃSKA, 2008). Estes mesmos processos físicos são também responsáveis pelo aumento da turbidez da água, o que restringe a zona eufótica e a área de produção primária na coluna d'água (ANTONI *et al.*, 2020).

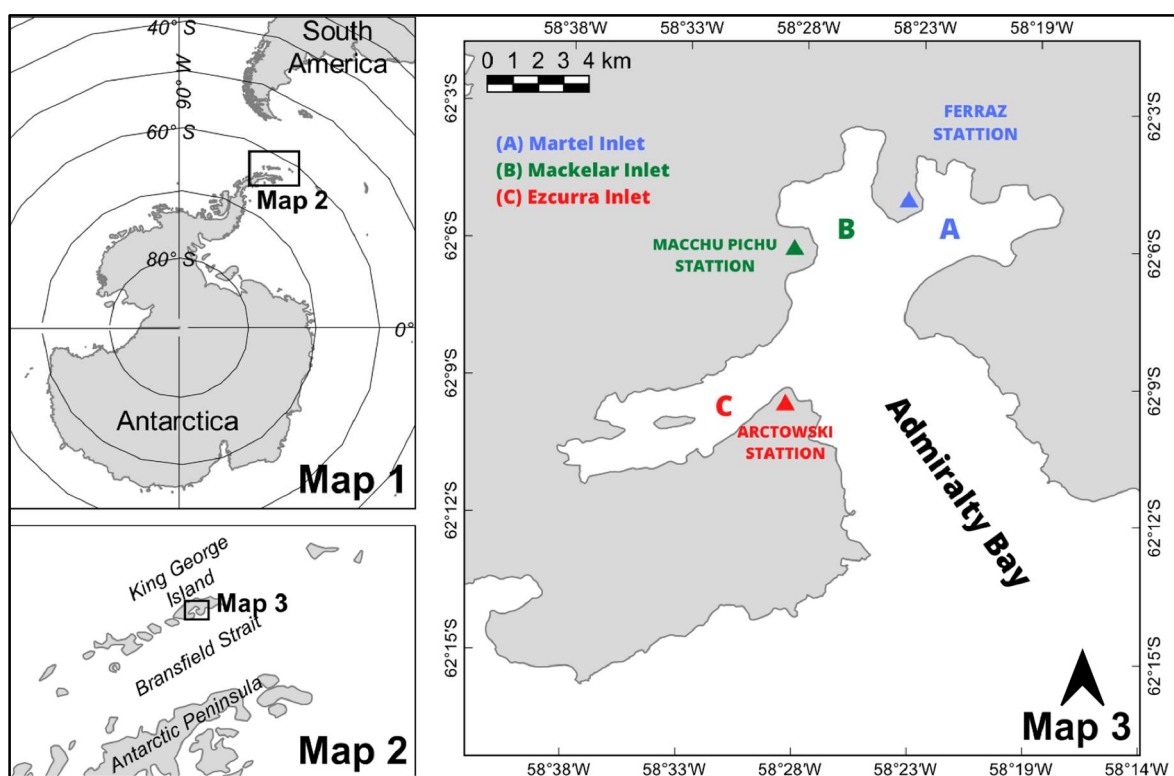
Em geral, considera-se que a maior parte da MO produzida pelo fitoplâncton seja reciclada nas águas de superfície, dentro da cadeia alimentar e alça microbiana, de modo que somente uma pequena fração deste carbono orgânico é exportada efetivamente na forma de partículas para o fundo, sendo uma importante fonte de MO, assim como fonte de nutrientes devido a sua decomposição para as águas da baía (NĘDZAREK & RAKUSA-SUSZCZEWSKI, 2004).

A biota marinha desempenha, através de seus processos metabólicos, um papel importante no controle da pressão parcial do CO₂ e, portanto, da troca na interface ar-mar que depende, portanto, do equilíbrio metabólico das comunidades planctônicas (CALLEJA *et al.*, 2005). O papel previsto da temperatura na modulação das taxas metabólicas é de fundamental importância como uma estrutura para prever a resposta no oceano ao aquecimento global e, portanto, possíveis *feedbacks* entre o aquecimento e o ciclo global do carbono e da matéria orgânica sedimentar (REGAUDIEDE-GIROUX & DUARTE, 2012).

4. ÁREA DE ESTUDO

A Baía do Almirantado (BA) está localizada na Ilha Rei George, a oeste da Península Antártica (PA) ($62^{\circ}03'12''\text{S}$, $58^{\circ}18'38''\text{W}$), totalizando uma área de 131 km^2 (Figura 3). Ao Sul, está localizada a abertura que conecta a BA ao Estreito de Bransfield (EB), com uma saída de aproximadamente 8 km de largura, e por onde ocorre o intercâmbio com águas oceânicas provenientes dos Mares de Weddell e Bellingshausen (RAKUSA-SUSZCZEWSKI, 1980).

FIGURA 3 - MAPA DA REGIÃO DA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA.



FONTE: A autora (2022).

A hidrologia e hidrodinâmica na BA são influenciadas pela troca de águas com o EB, pelo aporte de água doce do continente e por processos locais semelhantes aos verificados em *fjords*. O fluxo de massas d'água na BA é bidirecional (PRUSZAK, 1980). A maré é o principal agente da circulação de águas na BA e da mistura com águas advindas do EB. Essas, porém, são irregulares, sendo que a direção do movimento das águas muda irregularmente em intervalos de 5 a 14 horas.

Adicionalmente, mudanças frequentes na temperatura e salinidade, especialmente em áreas costeiras, ocorrem como resultado do degelo de geleiras que circundam a BA (RAKUSA-SUSZCZEWSKI, 1995). A água oriunda do degelo se enriquece com vários minerais ao passar pelos solos, sedimentos e fragmentos de rochas, e alcançam a interface entre os ecossistemas terrestres e marinhos, (SCHAEFER *et al.*, 2004).

Os ventos possuem média anual de $5,9 \text{ m s}^{-1}$, sendo mais intenso durante o inverno. Entretanto, verifica-se a constante presença de rajadas, que podem variar de 15 a 49 m s^{-1} . Os ventos, fortes e frequentes, causam uma intensa mistura das águas superficiais (SETZER *et al.*, 2004). A influência do vento e das variações das marés na circulação é mais intensa em áreas rasas, especialmente no lado oeste da baía (DAUNER *et al.*, 2021), onde o vento desempenha um papel importante na ressurgência que impulsiona a produção primária (BRANDINI & REBELLO, 1994). O escoamento de água doce influencia a turbidez da coluna de água através da suspensão de sedimentos finos na região (PICHLMAIER *et al.*, 2004), e este escoamento, enriquecido com fragmentos de macroalgas, pode ser uma importante fonte de MO e nutrientes para a BA (NEĐZAREK, 2008).

A BA apresenta elevações peculiares em sua topografia de fundo, conferindo importantes características à região, com profundidades de até 530 metros e uma linha de costa com muitas reentrâncias. O perfil de fundo é variável alternando quedas e elevações progressivas. Esta diversidade topográfica é responsável pelo surgimento de várias áreas localizadas de ressurgências, caracterizadas por um aporte substancial de silicatos (RAKUSA-SUSZCZEWSKI, 1980). Possui três grandes enseadas nas quais se localiza uma estação de pesquisa em cada. Na Enseada Martel localiza-se a estação brasileira Comandante Ferraz (EACF), na Enseada Mackellar está a estação peruana Machu Picchu e na Enseada Ezcurra encontra-se a estação polonesa Henryk Arctowski (MONTONE *et al.*, 2010).

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1. COLETA DAS AMOSTRAS

A amostragem para este trabalho foi realizada durante verões de diferentes anos entre 2002/03 até 2019/20, sendo que as amostras coletadas entre os meses de dezembro de um ano até o mês de fevereiro no ano subsequente são consideradas como sendo de mesmo período. Entretanto, entre os anos 2004-2006 e 2008-2011, não foram realizadas amostragens e, portanto, os valores de concentração que deveriam ser reportados para estes períodos são apresentados como NC (não coletado).

A escolha da área de estudo bem como dos locais de amostragem esteve relacionada às particularidades que envolvem o ciclo do carbono orgânico local bem como estudos pretéritos sobre marcadores moleculares e contaminantes orgânicos nestas regiões (WISNIESKI *et al.*, 2014 e CESCHIM *et al.*, 2016).

Os pontos de coleta selecionados nessas áreas refletem as peculiaridades de cada localidade em escala espacial, e que podem explicar possíveis variações na produtividade e no fluxo de MO para o sedimento na escala de tempo estudada, além de condicionantes oceanográficas (Tabela 1).

TABELA 1. LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS COLETADOS NA ÁREA DE ESTUDO, BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA.

Código	Enseada	Denominação	Profundidade (m)	Latitude (S)	Longitude (W)
A1	Martel	Heliponto	20-30	62° 08'	58° 22'
A2	Martel	Tanques	20-30	62° 08'	58° 23'
A3	Martel	Botany	20-30	62° 05'	58° 21'
A4	Martel	Ulmann	20-30	62° 05'	58° 15'
B1	Mackelar	Hennequin	25-30	62° 06'	58° 23'
B2	Mackelar	Machu Picchu	30	62° 05'	58° 28'
B3	Mackelar	Refúgio II	20-30	62° 04'	58° 25'
C1	Ezcurra	Arctowski	30	62° 09'	58° 27'

O método de coleta variou durante o período amostral. Alguns dos sedimentos amostrados foram obtidos das seções superficiais (0 – 2 cm) de testemunhos, utilizando-se um amostrador do tipo *box corer* com capacidade para coletar um pacote sedimentar de até 50 cm, enquanto em outras campanhas, os sedimentos foram coletados a partir de um pegador de fundo de inox, do tipo *Van Veen* modificado (Tabela 2).

TABELA 2. DATAS DAS CAMPANHAS AMOSTRAIS, MÉTODO EMPREGADO NAS COLETAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL E MÉTODO ANALÍTICO UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DO ESTERÓIS.

Ano	Operação Antártica	Método de coleta *	Método analítico**
2002-2003	Operantar XXI	a	1
2003-2004	Operantar XXII	a	1
2005-2006	Operantar XXIV	a	1
2006-2007	Operantar XXIV	a	1
2011-2012	Operantar XXX	b	1
2012-2013	Operantar XXXI	b	1
2013-2014	Operantar XXXII	b	1
2014-2015	Operantar XXXIII	b	1
2015-2016	Operantar XXXIV	b	1
2016-2017	Operantar XXXV	b	2
2017-2018	Operantar XXXVI	b	2
2018-2019	Operantar XXXVII	b	2

* Método de coleta: (a) Utilização do amostrador do tipo *box-corer*; (b) Utilização do pegador de fundo de inox, do tipo *Van-Veen* modificado.

** Método analítico laboratorial: (1) Descrito por Kawakami & Montone (2002); (2) Descrito por Wisnieski *et al.* (2016).

Após cada coleta, o sedimento amostrado foi armazenado em bandejas de alumínio previamente calcinadas (450°C, 4 hs), sendo devidamente identificadas e congeladas até posterior análise em laboratórios do Brasil.

5.2. DETERMINAÇÃO DOS MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS

5.2.1. Materiais, solventes e soluções padrão

Todas as vidrarias utilizadas nas etapas laboratoriais foram previamente submetidas a um processo de limpeza, sendo mergulhadas numa solução de Extran[®] alcalino e deixadas por pelo menos 12 horas; na sequência, foram lavadas com água corrente e secas em uma estufa a 150 °C e posteriormente, aquecidas em forno mufla a 400°C por 4 hs.

Já os materiais volumétricos, estes foram secos à temperatura ambiente e lavados com solventes (etanol, *n*-hexano e diclorometano – J.T. Baker[®]) e reagentes inorgânicos (alumina, Al₂O₃ – Merck[®] e sulfato de sódio, Na₂SO₄ – J.T. Baker[®]) com alto grau de pureza, a fim de diminuir a possibilidade de contaminação orgânica.

Para a preparação das colunas de purificação, os adsorventes (alumina e a sílica) foram aquecidos em forno mufla a 400 °C por 4 hs e armazenados em dessecador para não absorverem umidade. Além disso, a alumina utilizada nas colunas cromatográficas foi desativada com 5% de água destilada extraída 5 vezes com *n*-hexano. O cobre utilizado para eliminação de possíveis interferências causadas por enxofre foi tratado com solução de ácido clorídrico (HCl 2 mol L⁻¹), enxaguados com água destilada e, por fim, imersos em etanol.

As soluções de padrão de controle analítico utilizadas foram: o 5 α -colestano e o 5 α -androstanol, e como reagente de derivação, utilizou-se o N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoracetamida/trimetil-cloro-silano (BSTFA/TMCS – 99:1).

5.2.2 Determinação dos esteróis

A etapa referente à determinação dos esteróis foi realizada pelo Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha do Centro de Estudos do Mar da UFPR e pelo Laboratório de Química Orgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da USP. Para esta etapa de determinação dos compostos orgânicos, foram utilizados dois métodos analíticos distintos (Tabela 2), sendo cada um deles descrito abaixo.

5.2.2.1 Procedimento analítico descrito por Kawakami & Montone (2002)

Para a análise de cada amostra de sedimento, utilizou-se 20 g de sedimento seco, que foi extraído por 8 hs em Soxhlet com 75 mL de etanol (Álcool Etílico Desnaturalizado 40B, com < 0,1% de água, J.T. Baker®) e cobre. Para cada amostra foi adicionado 5 α -colestano, utilizado como padrão sub-rogado.

Após essa etapa, o extrato foi concentrado até 2 mL num evaporador rotativo a vácuo, e submetido à cromatografia de adsorção (*clean-up*) em uma coluna contendo 2,0 g de alumina (5% desativada) e sulfato de sódio.

Eluiu-se a coluna com 15 mL de etanol. A fração resultante foi novamente concentrada a aproximadamente 2 mL, em evaporador rotativo a vácuo e o volume obtido transferido para frascos afunilados com tampas esmerilhadas, onde foi evaporado com nitrogênio até a secura. Adicionou-se 40 μ L do reagente BSTFA para reação de derivação. A derivação ocorreu durante 90 minutos à temperatura constante de 65 °C em banho-maria. O excesso de reagente foi evaporado com nitrogênio e o sólido resultante, dissolvido em cerca de 0,5 mL de *n*-hexano, sendo transferido para ampolas de 1 mL, previamente calibradas.

5.2.2.2 Procedimento analítico descrito por Wisnieski *et al.* (2016)

As amostras foram extraídas em Soxhlet utilizando 80 mL de *n*-hexano/DCM (1:1), partindo de cerca de 10 g de sedimento seco, adicionando o padrão 5 α -androstano como padrão sub-rogado e fios de cobre. Após 8 hs de extração, as amostras foram concentradas em evaporador rotativo à vácuo até aproximadamente 2 mL, sendo encaminhadas para a fase de purificação e fracionamento.

Para isolar os esteróis de interesse, o *clean up* foi realizado pela passagem do extrato concentrado por uma coluna de vidro preenchida com 3,2 g de sílica 5% desativada com água destilada isenta de compostos orgânicos, 1,8 g de alumina 5% desativada e sulfato de sódio. Três frações orgânicas foram obtidas, sendo que aquela que continha os compostos de interesse (F3 ou fração polar), foi obtida a partir da eluição com 20 mL de uma mistura DCM/metanol (1:1).

A etapa de derivação com BSTFA seguiu os mesmos passos descritos anteriormente. O excesso de reagente foi evaporado com nitrogênio e o sólido resultante foi dissolvido em cerca de 0,5 mL de *n*-hexano, sendo transferido para ampolas, contendo 5 α -colestano (padrão interno cromatográfico), e aferido o volume final de 1 mL com *n*-hexano.

5.2.3. Análise instrumental

Após a derivação, foi injetado 1 μ L do extrato obtido em um cromatógrafo a gás Agilent (modelo 6890), equipado a um detector de ionização em chama (CG-DIC), sendo H₂ utilizado como gás de arraste. A coluna cromatográfica usada foi a HP-5 Agilent 19091J-413, de 50 m (comprimento) x 0,32 mm (diâmetro interno) x 0,17 μ m (espessura do filme), e as temperaturas do injetor e detector foram 300 e 325 °C, respectivamente.

A temperatura do forno foi programada inicialmente em 40 °C aumentando para 60 °C a uma taxa de 20 °C min⁻¹, seguindo para 290 °C a uma taxa de 5 °C min⁻¹, mantendo-se por 5 minutos nesta temperatura e, finalmente, para 300 °C a 5 °C min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 11 minutos. O fluxo dos gases do detector foi de 30 mL min⁻¹ para o H₂, 30 mL min⁻¹ para N₂ e de 350 mL min⁻¹ para o ar sintético. A quantificação foi realizada através da construção de uma curva analítica dos compostos de interesse, obtida através da injeção de soluções de padrões externos (ou seja, contendo os principais esteróis biogênicos, disponíveis comercialmente, a citar colesterol, colestanol, brassicasterol, campesterol, estigmasterol, sitosterol e sitostanol) em diferentes concentrações (0,25 até 15,00 ng μ L⁻¹) e a integração dos picos cromatográficos referentes a cada composto foi realizada pelo software ChemStation 3365, da Agilent Technologies.

Para identificação dos analitos, o tempo de retenção dos picos relacionados aos padrões externos utilizados foram comparados com os tempos de retenção nas amostras, sendo identificados quando o tempo de retenção coincidia. Neste estudo, foi priorizada a avaliação dos seguintes esteróis: colesterol, sitosterol, brassicasterol e estigmasterol.

5.2.4. Controle de qualidade e limite de detecção

O branco de uma amostra consiste na realização de uma análise nas mesmas condições experimentais empregadas na análise da amostra de sedimento, porém sem os constituintes de interesse, com objetivo de averiguar possíveis interferências durante todo o processo laboratorial (VOGEL, 2002). Para cada grupo de amostras extraídas, foi utilizado um branco de laboratório, que consistiu em 20 g de sulfato de sódio, analisado do mesmo modo que as demais amostras. Nenhum interferente foi detectado nos tempos de retenção dos analitos estudados.

Já o limite de detecção (LD), indica qual é mínima concentração identificada através do método empregado para os analitos de interesse (CASSIANO *et al.*, 2009). Neste estudo, o LD adotado foi de $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$, calculado a partir da mínima concentração de analito detectada no CG-DIC ($0,10 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$), o volume final ($1000 \mu\text{L}$) e a massa de sedimento extraída (10 g).

5.4. ANÁLISE DOS DADOS

Os dados brutos obtidos no procedimento laboratorial (concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$) foram planilhados e tratados utilizando software R (versão 4.2.1) e Python (versão 3.9.7), utilizando o pacote de estatística (SCIPY STATS).

Parâmetros estatísticos básicos (média e desvio padrão) foram obtidos, bem como gráficos da variabilidade de concentração dos esteróis analisados, ao longo do período amostral nas três enseadas (Martel, Mackelar e Ezcurra), para efeito das comparações e correlações.

Foram gerados *box-plots* no R, através do pacote para geração de gráfico (GGPLOT2) a fim de comparar os pontos de cada enseada e possíveis *outliers* ou valores extremos. Em seguida, foi realizada uma análise de componentes principais (ACP/PCA - *Principal Component Analysis*), para efeito de dimensionalidade, permitindo assim, a identificação de parâmetros com tendências semelhantes e o agrupamento de amostras com o mesmo padrão.

Complementarmente, realizou-se o teste não paramétrico Kruskal Wallis para testar se os grupos analisados são semelhantes ou não e compreender a variação espacial dos esteróis. Optou-se pelo teste Kruskal Wallis devido a ausência de normalidade dos dados segundo o teste de normalidade Shapiro-Wilk ($p \leq 0,05$). Kruskal Wallis testa as seguintes hipóteses:

H_0 = Todas as medianas (médias de postos) dos grupos são iguais;

H_1 = Pelo menos um par de grupos tem medianas diferentes.

As médias de TSM foram obtidas através dos dados de reanálise da *Simple Ocean Data Assimilation* (SODA3) (CARTON & GIESE, 2008; CARTON *et al.*, 2018) (<http://dsrs.atmos.umd.edu/DATA/soda3.3.2>). Os dados são inicialmente baseados em um modelo numérico e depois corrigidos com base em observações diretas (DAUNER *et al.*, 2021). Eles têm uma resolução horizontal final de $0,25^\circ \times 0,25^\circ$ e cobrem o período entre 1980 e 2020. Com base nas coordenadas médias da BA, foram selecionados os dados de apenas quatro células (de $0,25^\circ$ por $0,25^\circ$ cada) que abrangiam a área de interesse para o estudo.

Para isso, foi utilizado o *software* R para extrair e processar os dados em formato NetCDF. Dessa forma, reduziu-se o tamanho dos arquivos e os mesmos foram salvos e planilhados, com temperaturas para cada mês do ano, onde as médias sazonais e anuais foram calculadas.

Por fim, para avaliar a correlação entre as concentrações dos esteróis biogênicos, com os dados de TSM adquiridos, foi realizado o teste do coeficiente de correlação de postos de Spearman ($r_s, p \leq 0,05$), pois os dados apresentaram relações não lineares, e também a geração de gráficos de dispersão a partir do mesmo.

6. RESULTADOS

Os dados dos esteróis individuais em cada ponto amostral, utilizados para a confecção dos gráficos estão apresentados nas Tabelas 3, 4, 5 e 6.

TABELA 3. CONCENTRAÇÕES DE COLESTEROL (EM $\mu\text{g g}^{-1}$), OBTIDOS NAS DIFERENTES ENSEADAS DA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA. NC = não coletado.

Ano	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	C1
2002-2003	1,21	5,19	0,32	NC	0,67	8,57	NC	1,06
2003-2004	3,69	4,78	1,80	NC	1,74	NC	NC	0,80
2004-2005	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2005-2006	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2006-2007	1,53	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2007-2008	0,99	NC	1,81	NC	NC	NC	1,78	4,93
2008-2009	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2009-2010	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2010-2011	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2011-2012	12,9	0,69	NC	2,48	NC	NC	NC	NC
2012-2013	2,78	11,4	5,00	1,56	NC	NC	12,9	NC
2013-2014	1,22	NC	0,69	1,88	1,99	1,13	4,82	0,18
2014-2015	1,74	NC	0,49	1,95	3,31	0,75	2,71	0,07
2015-2016	1,25	1,62	1,19	1,18	0,55	NC	0,48	NC
2016-2017	0,91	0,99	0,13	0,68	28,0	NC	0,61	NC
2017-2018	3,76	2,37	2,18	2,68	11,3	0,60	2,42	NC
2018-2019	3,87	2,83	2,15	2,57	NC	2,56	3,82	NC

TABELA 4. CONCENTRAÇÕES DE BRASSICASTEROL (EM $\mu\text{g g}^{-1}$), OBTIDOS NAS DIFERENTES ENSEADAS DA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA. NC = não coletado.

Ano	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	C1
2002-2003	0,17	0,89	0,10	NC	0,28	0,46	NC	0,25
2003-2004	1,07	0,54	0,93	NC	1,49	NC	NC	0,35
2004-2005	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2005-2006	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2006-2007	0,62	NC	NC	NC	NC	NC	NC	0,19
2007-2008	0,80	NC	1,57	NC	NC	NC	0,57	1,27
2008-2009	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2009-2010	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2010-2011	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2011-2012	1,81	0,22	NC	1,62	NC	NC	NC	NC
2012-2013	2,05	NC	1,44	0,83	NC	NC	2,38	NC
2013-2014	0,69	1,76	0,46	1,15	0,28	0,40	1,37	0,65
2014-2015	1,19	NC	0,18	0,41	0,54	0,38	0,53	0,35
2015-2016	0,75	0,25	0,52	0,22	0,27	NC	0,15	NC
2016-2017	1,65	0,65	0,11	0,53	2,52	NC	0,17	NC
2017-2018	0,53	2,28	0,38	0,71	0,31	0,18	0,88	NC
2018-2019	1,72	1,76	0,67	1,40	NC	0,82	1,74	NC

TABELA 5. CONCENTRAÇÕES DE ESTIGMASTEROL (EM $\mu\text{g g}^{-1}$), OBTIDOS NAS DIFERENTES ENSEADAS DA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA. NC = não coletado.

Ano	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	C1
2002-2003	1,02	0,41	0,09	NC	1,32	0,20	NC	0,18
2003-2004	1,89	0,44	0,19	NC	0,45	NC	NC	0,48
2004-2005	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2005-2006	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2006-2007	0,48	NC	NC	NC	NC	NC	NC	0,11
2007-2008	0,36	NC	0,79	NC	NC	NC	0,57	0,56
2008-2009	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2009-2010	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2010-2011	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2011-2012	0,60	0,14	NC	0,62	NC	NC	NC	NC
2012-2013	1,65	NC	1,13	0,68	NC	NC	2,38	NC
2013-2014	0,19	2,01	0,28	0,60	0,28	0,40	1,37	0,06
2014-2015	0,49	NC	0,14	0,34	0,54	0,38	0,53	0,02
2015-2016	0,80	0,48	0,32	0,48	0,27	NC	0,15	NC
2016-2017	0,19	0,14	0,07	0,26	2,52	NC	0,17	NC
2017-2018	0,17	0,97	0,17	0,57	0,31	0,18	0,88	NC
2018-2019	0,98	1,04	0,46	0,78	NC	0,82	1,74	NC

TABELA 6. CONCENTRAÇÕES DE SITOSTEROL (EM $\mu\text{g g}^{-1}$), OBTIDOS NAS DIFERENTES ENSEADAS DA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA. NC = não coletado.

Ano	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	C1
2002-2003	0,35	2,29	0,17	NC	0,71	1,76	NC	0,55
2003-2004	1,50	1,33	0,57	NC	1,32	NC	NC	0,20
2004-2005	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2005-2006	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2006-2007	0,77	NC	NC	NC	NC	NC	NC	0,39
2007-2008	0,83	NC	1,85	NC	NC	NC	1,33	1,47
2008-2009	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2009-2010	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2010-2011	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
2011-2012	5,56	1,58	NC	1,01	NC	NC	NC	NC
2012-2013	3,71	NC	2,76	1,46	NC	NC	3,91	NC
2013-2014	0,29	4,40	0,42	0,85	0,31	0,67	1,10	0,23
2014-2015	1,14	NC	0,43	0,59	0,60	1,13	0,93	0,09
2015-2016	1,56	1,08	0,89	0,76	0,61	NC	0,51	NC
2016-2017	1,42	0,81	0,32	0,97	9,21	NC	0,46	NC
2017-2018	1,37	2,83	0,77	1,47	1,27	0,41	1,69	NC
2018-2019	2,09	2,32	1,06	2,33	NC	1,17	3,38	NC

Os dados de TSM anuais e sazonais, utilizados para a avaliação das mudanças ambientais em diferentes períodos em curta escala de tempo com a variabilidade nas concentrações de cada um dos esteróis analisados são apresentados na Tabela 7.

TABELA 7. DADOS DE TEMPERATURA SUPERFICIAL ANUAL E SAZONAL DA ÁGUA DO MAR (TSM, EM °C), NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA.

Ano	Verão	Outono	Inverno	Primavera	Anual
2002-2003	1,20	0,13	-1,30	-0,68	-0,43
2003-2004	2,00	-0,65	-1,70	-1,70	-1,43
2004-2005	1,70	-0,85	-1,75	-1,70	-1,58
2005-2006	1,55	-0,90	-1,80	-1,75	-1,25
2006-2007	2,53	-0,65	-1,70	-1,70	-1,56
2007-2008	0,84	-0,79	-1,76	-1,77	-1,66
2008-2009	-1,50	-1,28	-1,73	-1,76	-1,68
2009-2010	-0,66	-1,15	-1,79	-1,76	-1,73
2010-2011	1,41	-1,28	-1,71	-1,71	-1,67
2011-2012	0,51	-1,68	-1,79	-1,77	-1,72
2012-2013	-0,76	-1,21	-1,79	-1,76	-1,71
2013-2014	-1,27	-1,71	-1,71	-1,73	-1,70
2014-2015	0,77	-1,67	-1,77	-1,76	-1,71
2015-2016	1,51	-0,97	-1,75	-1,72	-1,54
2016-2017	0,60	-1,72	-1,79	-1,77	-1,74
2017-2018	1,59	-1,32	-1,82	-1,80	-1,74
2018-2019	-0,94	-1,72	-1,78	-1,77	-1,72

6.1. CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE ESTERÓIS BIOGÊNICOS

Neste trabalho foram avaliados 4 esteróis provenientes de MO natural, com número de átomos de carbono variando entre 27 e 29. Esta diferença no número de carbonos está diretamente relacionada a fontes específicas de MO, podendo ser autóctone, alóctone ou no caso do ambiente antártico, predominantemente marinha (WISNIESKI *et al.*, 2014).

6.1.1 Esteróis biogênicos na Enseada Martel

Colesterol foi o esteroide predominante (média = $2,43 \pm 0,87 \mu\text{g g}^{-1}$), o que era esperado visto que além das fontes marinhas, há um significativo aporte proveniente de fezes de diversos organismos marinhos da Antártica, como espécies de pinguins *Pygoscelis adeliae*, *Pygoscelis papua* e *Pygoscelis antarctica*, de mamíferos marinhos, especialmente pinipédios, como elefantes-marinhos (*Mirounga leonina*) e focas (*Lobodon carcinophagus*, *Leptonychotes weddelli*, *Hydrurga leptonyx* e *Arctocephalus gazella*) que habitam a BA. Também, são indicadores da contribuição proveniente do fitoplâncton e zooplâncton (WISNIESKI et al., 2014; CESCHIM et al., 2016).

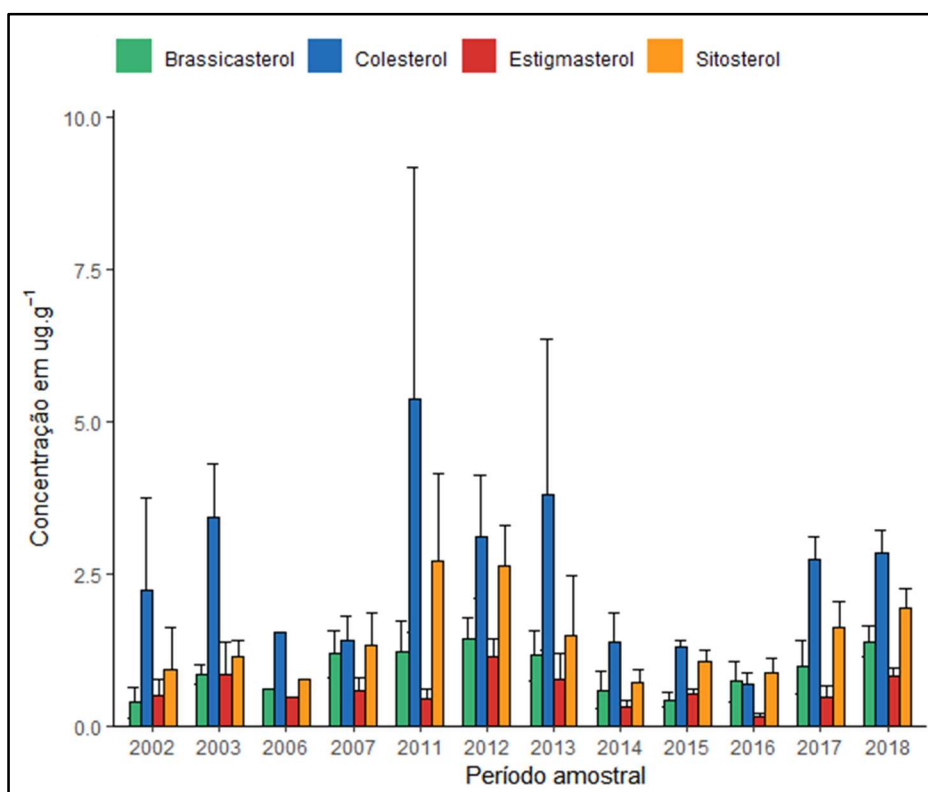
A comunidade fitoplanctônica é composta por diatomáceas, algas primnesiófitas, cianobactérias e outros organismos fotossintéticos, enquanto o zooplâncton compreende, entre outros, copépodes (ca. 18 espécies identificadas, a maioria sendo *Oithona similis*), krill (*Euphausia superba*, *Euphausia crystallorophias*) e salps (*Salpa thompsoni*) (RONTANI et al., 2003 WISNIESKI et al., 2014).

Contribuições importantes de sitosterol (média = $1,45 \pm 0,45 \mu\text{g g}^{-1}$) também foram observadas, ao se comparar os valores de concentração, sugerindo que exista um aporte de MO proveniente de macroalgas do gênero *Chlorophyta*, bem como diatomáceas, cianobactérias e algas primnesiófitas (VOLKMAN, 1986).

Diatomáceas, cianobactérias e dinoflagelados, responsáveis por aportes de brassicasterol (média = $0,95 \pm 0,18 \mu\text{g g}^{-1}$) e estigmasterol (média = $0,62 \pm 0,15 \mu\text{g g}^{-1}$), também constituem fontes importantes de esteróis biogênicos para os sedimentos da BA, refletindo a elevada produtividade primária existente neste ambiente, uma vez que estes compostos são derivados de fito- (diatomáceas) e fitoplâncton (dinoflagelados) (LAUREILLARD & SALIOT, 1993).

O teste não paramétrico de Kruskal-Wallis mostrou que o nível de significância é maior que $p \geq 0,05$, aceitando a hipótese nula e evidenciando que não existe uma diferença significativa nas concentrações dos compostos analisados entre os pontos de coleta da Enseada Martel (Tabela 8).

FIGURA 4 - RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) DURANTE OS PERÍODOS AMOSTRADOS ENTRE 2002 ATÉ 2019, NA ENSEADA MARTEL.



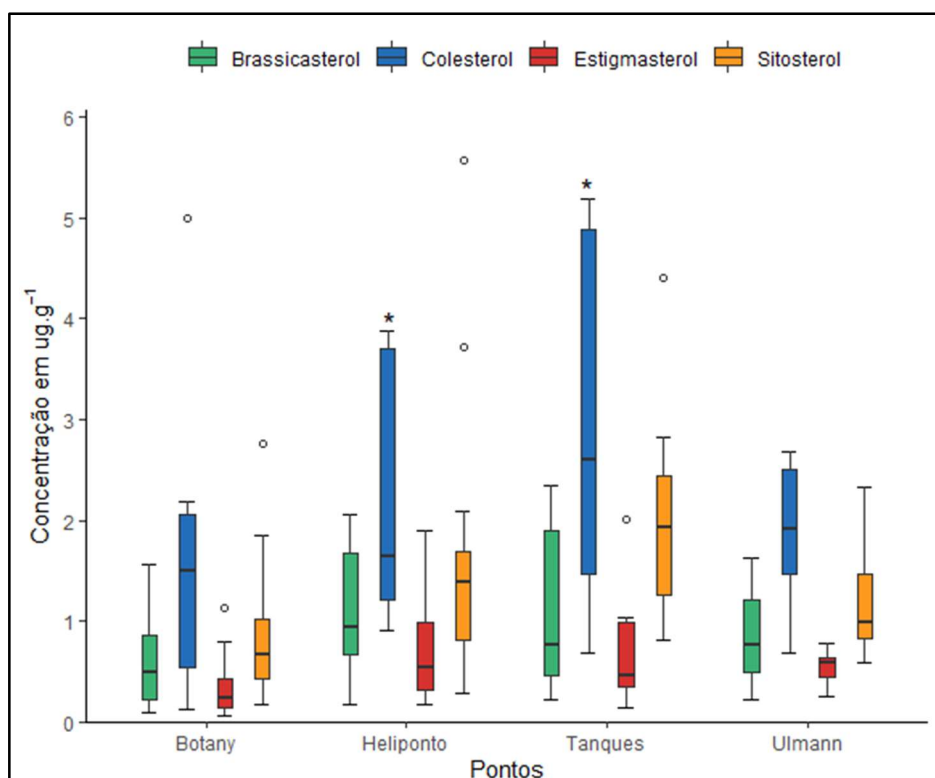
FONTE: A autora (2022).

TABELA 8. RESULTADOS REFERENTE AO TESTE DE KRUSKAL-WALLIS NA ENSEADA MARTEL.

	χ^2	df	p
Colesterol	3,72	3	> 0,29
Sitosterol	7,41	3	> 0,05
Brassicasterol	4,94	3	> 0,17
Estigmasterol	4,45	3	> 0,21

Em relação a concentração média de cada esterol nos pontos de coleta da enseada Martel, o colesterol ($A1 = 2,89 \mu\text{g g}^{-1}$; $A2 = 3,73 \mu\text{g g}^{-1}$; $A3 = 1,58 \mu\text{g g}^{-1}$; $A4 = 1,96 \mu\text{g g}^{-1}$) e o sitosterol ($A1 = 1,72 \mu\text{g g}^{-1}$; $A2 = 2,08 \mu\text{g g}^{-1}$; $A3 = 0,92 \mu\text{g g}^{-1}$; $A4 = 1,18 \mu\text{g g}^{-1}$) foram os compostos mais abundantes. Brassicasterol ($A1 = 1,09 \mu\text{g g}^{-1}$; $A2 = 1,04 \mu\text{g g}^{-1}$; $A3 = 0,64 \mu\text{g g}^{-1}$; $A4 = 0,86 \mu\text{g g}^{-1}$) e estigmasterol ($A1 = 0,74 \mu\text{g g}^{-1}$; $A2 = 0,70 \mu\text{g g}^{-1}$; $A3 = 0,36 \mu\text{g g}^{-1}$; $A4 = 0,54 \mu\text{g g}^{-1}$) também foram detectados, porém em concentrações menores.

FIGURA 5. – BOX-PLOTS DA DISTRIBUIÇÃO DE ESTERÓIS BIOGÊNICOS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) EM CADA LOCAL DE AMOSTRAGEM DA ENSEADA MARTEL.



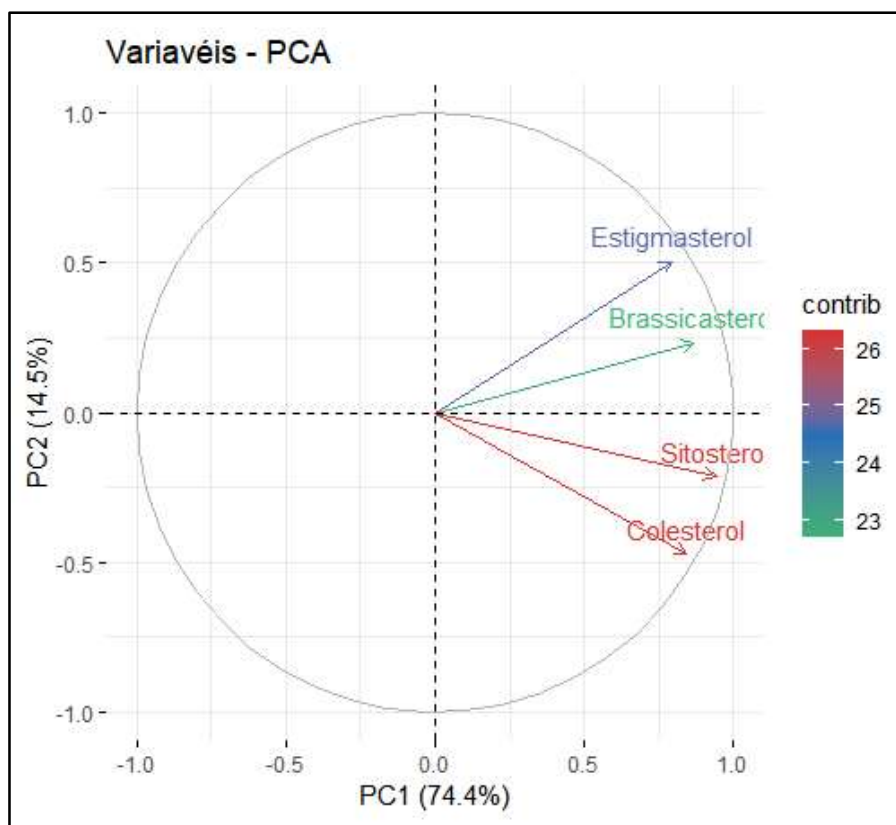
FONTE: A autora (2022).

NOTA: * Dois *outliers* não foram mostrados na figura, sendo eles: I) referente ao colesterol no Heliponto ($12,9 \mu\text{g g}^{-1}$); II) referente ao colesterol em Tanques ($11,4 \mu\text{g g}^{-1}$).

Os box-plots obtidos para os 4 esteróis anteriormente citados, evidenciam uma concentração relativamente constante em cada ponto de amostragem, com pouca variação entre eles (Figura 5). Entretanto, há uma tendência de maiores concentrações em Heliponto e Tanques, podendo estar associada a um fluxo intenso de nutrientes (por exemplo, N e P), devido à proximidade com a EACF, refletindo em uma maior produtividade local e conseqüentemente, representando um importante aporte de MO para os sedimentos.

A análise de componentes principais (CPA/PCA - *Principal Component Analysis*) foi realizada incluindo todos os esteróis (brassicasterol, colesterol, estigmasterol e sitosterol) para os quatro pontos de coleta (Botany, Heliponto, Ulmann e Tanques) (Figura 6).

FIGURA 6 - CONTRIBUIÇÃO DE CADA ESTEROL ANALISADO NA ENSEADA MARTEL.

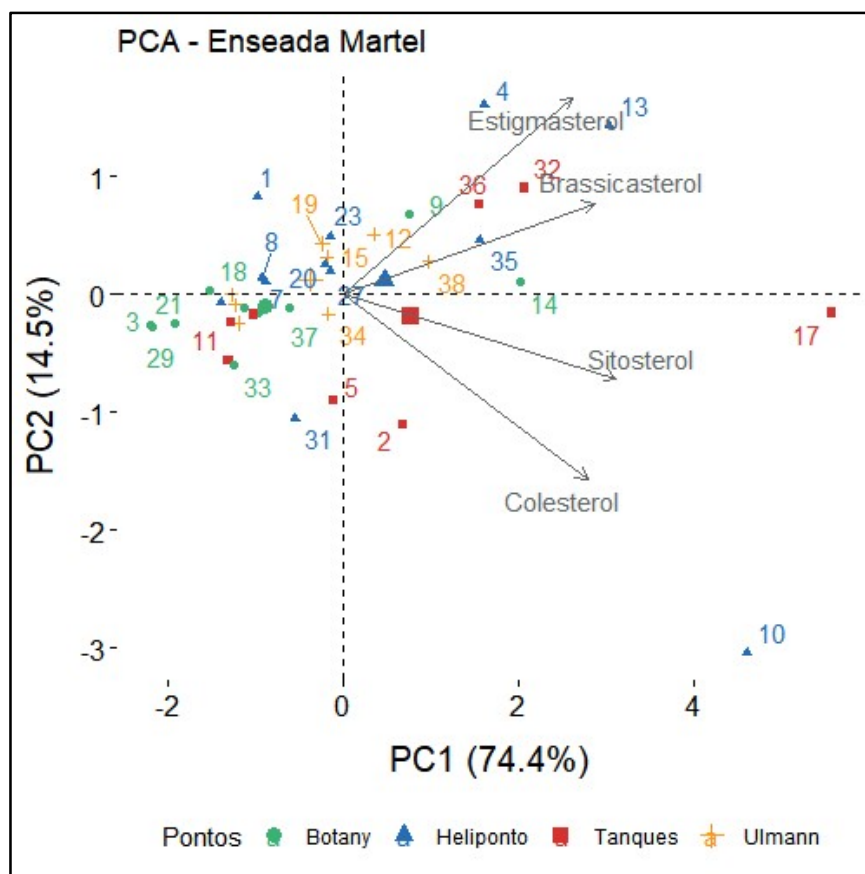


FONTE: A autora (2022).

As maiores contribuições foram obtidas para o colesterol e sitosterol, enquanto as menores estão relacionadas ao estigmasterol e brassicasterol. Sendo assim, foi definido quais compostos respondem para a maior variabilidade dos dados, uma vez que quanto maior for sua proporção, maior variabilidade o componente principal pode explicar, confirmando a tendência de maiores concentrações para o colesterol e o sitosterol, já observado pela análise do box-plot (Figura 5).

A partir da PCA, foi possível observar que a primeira componente (PC1) explicou 74,4% da variabilidade das amostras e que 14,5% correspondem a explicação da segunda componente (PC2), totalizando 88,9% (Figura 7).

FIGURA 7 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS ESTERÓIS ANALISADOS, PARA OS PONTOS DE COLETA DA ENSEADA MARTEL.



FONTE: A autora (2022).

Também, é possível verificar que o colesterol e sitosterol são correlacionados positivamente entre si ($r = 0,84$), o que significa que amostras de esteróis com alta concentração de colesterol tendem a apresentar também alta concentração de sitosterol. Ao mesmo tempo, brassicasterol e estigmasterol ($r = 0,67$), são correlacionados positivamente, segundo o modelo de regressão de Poisson.

Além disso, foi observado que as amostras em Botany tendem a apresentar maiores valores de colesterol e sitosterol, enquanto as amostras de Ulmann, tendem a conter concentrações mais significativas de brassicasterol e estigmasterol. Os pontos relacionados a Tanques e Heliponto, apresentaram concentrações variáveis ao longo dos locais de amostragem, podendo ser confirmado através da visualização do box-plot da Figura 5.

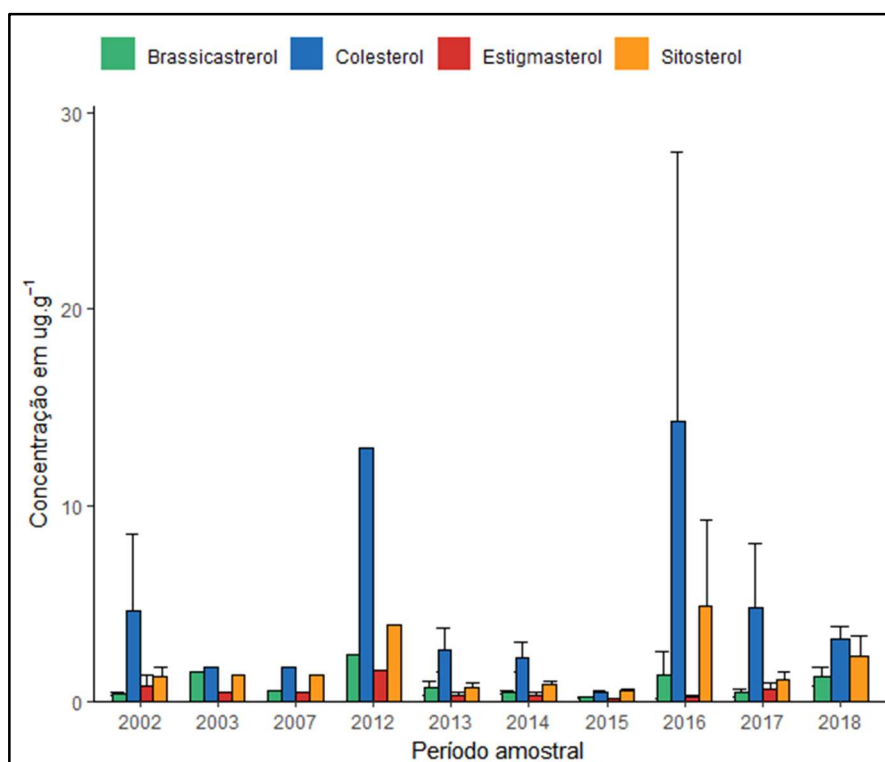
Por fim, alguns pontos de coleta estiveram relacionados a altos valores, especialmente as amostras de Heliponto-10 e Tanques-17, sendo assim considerados *outliers* como observado no box-plot anterior (Figura 5).

6.1.2 Esteróis biogênicos na Enseada Mackelar

Assim como na Enseada Martel, o colesterol (média = $3,69 \pm 1,74 \mu\text{g g}^{-1}$) foi o composto mais abundante, com concentração até nove vezes maiores que os demais compostos, indicando grande contribuição de zooplâncton ou de outros animais, como focas e pinguins.

Essa elevada concentração do colesterol também pode estar associada à ocorrência de sedimentos mais finos na área em comparação com outros pontos estudados, uma vez que os esteróis aparentemente associam-se mais facilmente a sedimentos finos (WISNIESKI *et al.*, 2014) (Figura 8).

FIGURA 8 - RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) DURANTE OS PERÍODOS AMOSTRADOS ENTRE 2002 ATÉ 2019, NA ENSEADA MACKELAR.



FONTE: A autora (2022).

Além disso, brassicasterol (média = $0,81 \pm 0,22 \mu\text{g g}^{-1}$) e estigmasterol (média = $0,39 \pm 0,16 \mu\text{g g}^{-1}$) apresentaram concentrações muito próximas, porém inferiores às obtidas para os demais esteróis analisados. Estes resultados indicam que há uma contribuição importante de diatomáceas e algas/bactérias nessa região.

A variedade de esteróis identificados é consequência das diferentes origens da MO e o resultado da riqueza de espécies de organismos marinhos (WISNIESKI *et al.*, 2014; CESCHIM *et al.*, 2016). Essa variedade de estruturas pode ser atribuída às modificações causadas durante a síntese destes compostos nos organismos, alterando a posição da insaturação e alquilação, bem como a configuração do tamanho da cadeia (VILLINSKI *et al.*, 2008). Algumas estruturas ocorrem amplamente, como o caso do colesterol, enquanto outras aparecem restritas a organismos específicos, como o estigmasterol.

O teste não paramétrico de Kruskal-Wallis evidenciou que o nível de significância é maior que $p \geq 0,05$, sugerindo que não existe uma diferença significativa entre as variações dos compostos analisados e entre pontos de coleta da Enseada Mackelar (Tabela 9).

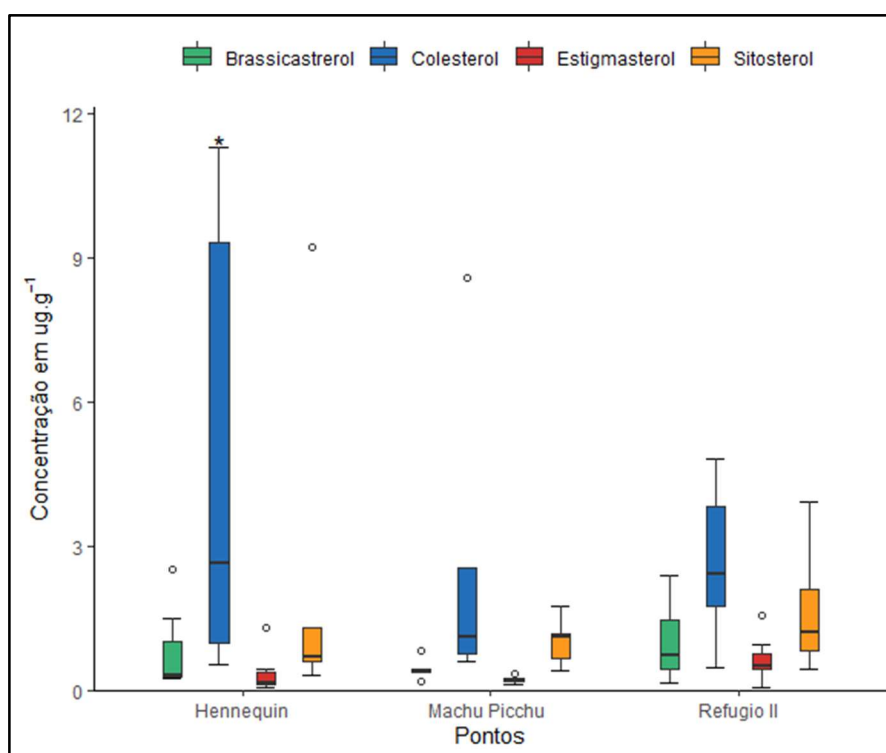
TABELA 9. RESULTADOS REFERENTE AO TESTE DE KRUSKAL-WALLIS NA ENSEADA MACKELAR.

	χ^2	<i>df</i>	<i>p</i>
Colesterol	0,50	2	> 0,77
Sitosterol	0,60	2	> 0,74
Brassicasterol	0,87	2	> 0,64
Estigmasterol	3,98	2	> 0,13

A concentração média dos esteróis apresentou expressiva variação em cada ponto da Enseada Mackelar. O colesterol (B1 = $6,79 \mu\text{g g}^{-1}$; B2 = $2,72 \mu\text{g g}^{-1}$; B3 = $3,69 \mu\text{g g}^{-1}$) e o sitosterol (B1 = $2,00 \mu\text{g g}^{-1}$; B2 = $1,03 \mu\text{g g}^{-1}$; B3 = $1,66 \mu\text{g g}^{-1}$) apresentaram maiores concentrações, enquanto o brassicasterol (B1 = $0,81 \mu\text{g g}^{-1}$; B2 = $0,45 \mu\text{g g}^{-1}$; B3 = $0,97 \mu\text{g g}^{-1}$) e estigmasterol (B1 = $0,39 \mu\text{g g}^{-1}$; B2 = $0,23 \mu\text{g g}^{-1}$; B3 = $0,63 \mu\text{g g}^{-1}$) foram os compostos menos abundantes nestes locais, respectivamente.

Embora o teste de Kruskal - Wallis tenha apontado que não há diferença significativa entre os pontos, há uma tendência de maiores concentrações nos ponto Refúgio II em relação aos demais. As menores concentrações foram detectadas no ponto Machu Picchu e podem ser explicadas devido a maior distância entre este ponto e os locais com maiores aportes de MO. Em geral, no ponto Hennequin as concentrações também são baixas, com exceção do colesterol, que pode estar associado ao *outlier* (Figura 9).

FIGURA 9 - BOX PLOTS DA DISTRIBUIÇÃO DE ESTERÓIS BIOGÊNICOS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) EM CADA LOCAL DE AMOSTRAGEM DA ENSEADA MACKELAR.



FONTE: A autora (2022).

NOTA: * Um *outlier* não foi mostrado na figura, sendo ele referente ao colesterol em Hennequin ($28,0 \mu\text{g g}^{-1}$).

Entretanto, as concentrações dos esteróis em Refúgio II, são mais homogêneas e pode indicar maior eficiência no acúmulo de MO, maior nível de produção primária ou baixa extensão de remineralização da MO na coluna d'água e sedimentos. Além disso, como verificado por Wisnieski *et al.* (2014), as amostras de Refúgio II, apresentam cerca de 90% de sedimentos finos nas seções superficiais,

compostos principalmente por silte e argila.

Esta hipótese também foi testada por Jeng e Chen (1995), em um estudo onde o aumento na concentração dos compostos ocorria em sedimentos mais finos, destacando o efeito do tamanho do grão nos resultados.

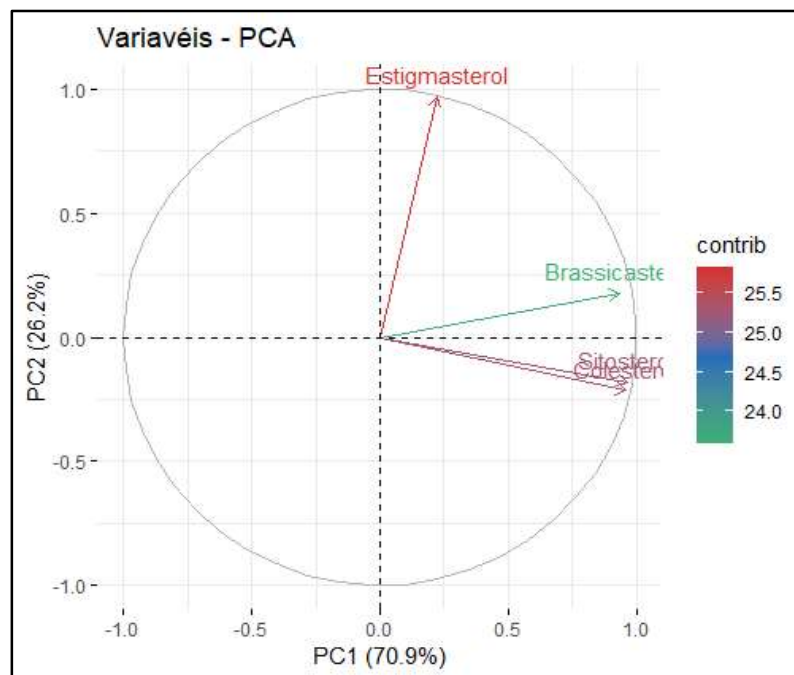
O alto valor de colesterol na enseada Mackelar, também foi verificado por Wisnieksi *et al.* (2014), e pode estar associado às principais colônias de pinguins que habitam a BA, isso porque, dependendo da movimentação dentro da baía, o material produzido nessas colônias pode ser transportado até chegar a este local. Para corroborar esta tendência, foi realizada uma análise de componentes principais (CPA/PCA - *Principal Component Analysis*) contendo os 4 esteróis em relação aos três pontos de coleta desta enseada.

O gráfico que representa a contribuição das variáveis (Figura 10), mostra maiores participações do estigmasterol, colesterol e sitosterol. Além disso, o brassicasterol apresentou significativas contribuições, embora em menor escala do que os demais compostos. Este resultado reforça a abundância de organismos planctônicos na enseada Mackelar.

A partir da PCA, foi possível observar que a componente PC1 explicou 70,9% da variabilidade das amostras e o componente PC2 explicou 26,2%, totalizando 97,1% (Figura 11). Assim como na enseada Martel, o colesterol e sitosterol são altamente correlacionados positivamente entre si ($r = 0,97$). Correlações positivas e significativas também foram observadas entre o colesterol e estigmasterol ($r = 0,81$) e brassicasterol e sitosterol ($r = 0,82$).

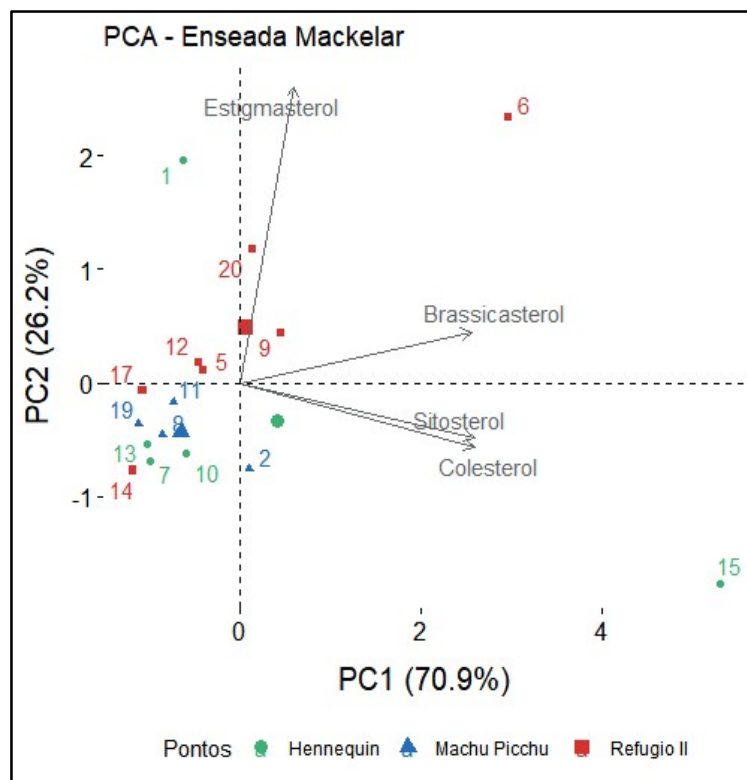
As amostras de Refúgio II apresentam maiores contribuições de estigmasterol e brassicasterol, onde sua origem marinha, pode ser associada a *blooms* de algas primnisiófitas (*Phaeocystis* sp.) e de diatomáceas, cianobactérias e fitoplâncton (VOLKMAN, 2006). Os locais Hennequin e Machu Picchu foram associados aos esteróis colesterol e sitosterol, sugerindo alta produtividade primária nesta enseada.

FIGURA 10 - CONTRIBUIÇÃO DE CADA ESTEROL ANALISADO NA ENSEADA MACKELAR.



FONTE: A autora (2022).

FIGURA 11 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS ESTERÓIS ANALISADOS, PARA OS PONTOS DE COLETA DA ENSEADA MACKELAR.



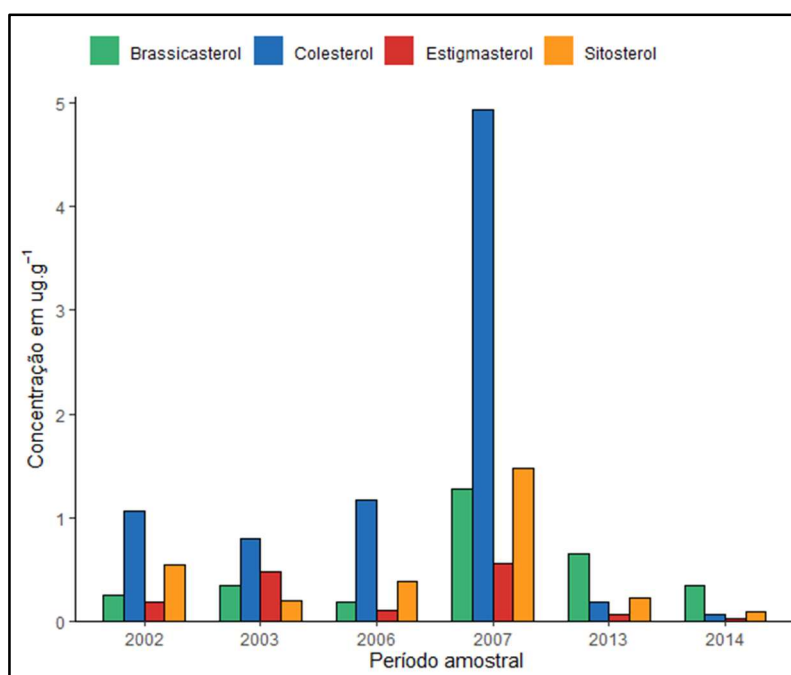
FONTE: A autora (2022)

6.1.3 Esteróis biogênicos na Enseada Ezcurra

Como observado na Tabela 1, apenas um ponto de coleta (Arctowski) foi selecionado na Enseada Ezcurra, em função de que apenas este ponto apresentou um número razoável de amostra ao longo do período estudado. Dessa forma, não será aplicada uma análise espacial detalhada, como realizado nas seções anteriores.

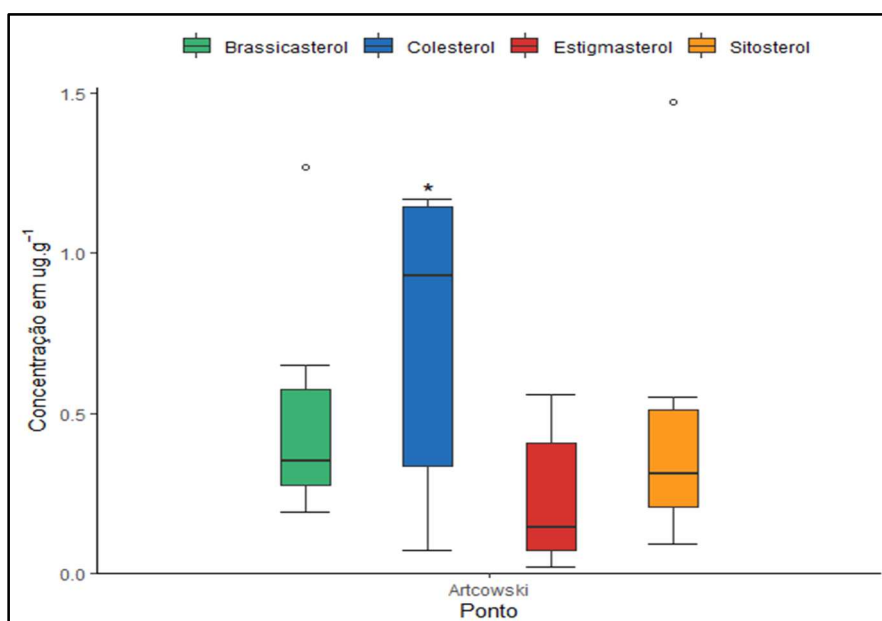
Seguindo o mesmo padrão observado nas demais enseadas, o colesterol continuou sendo o esterol dominante na Enseada Ezcurra (média = $1,37 \mu\text{g g}^{-1}$), o que também foi observado por Wisnieski *et al.* (2014). As maiores concentrações deste composto se devem a sua origem estar associada à pinguins, baleias, elefantes marinhos, assim como zooplâncton, encontrados na região. Embora em concentração mais baixa, cerca de duas vezes menos abundantes, brassicasterol (média = $0,51 \mu\text{g g}^{-1}$), acompanhado do sitosterol (média = $0,49 \mu\text{g g}^{-1}$) e do estigmasterol (média = $0,24 \mu\text{g g}^{-1}$), também foram encontrados. Vale destacar que apesar das baixas concentrações destes compostos, todos os esteróis estavam presentes em níveis quantificáveis (Figura 12).

FIGURA 12 - RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) DURANTE OS PERÍODOS AMOSTRADOS ENTRE 2002 ATÉ 2019, NA ENSEADA EZCURRA.



FONTE: A autora (2022).

FIGURA 13 - BOX PLOTS DA DISTRIBUIÇÃO DE ESTERÓIS BIOGÊNICOS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) EM CADA LOCAL DE AMOSTRAGEM DA ENSEADA EZCURRA.



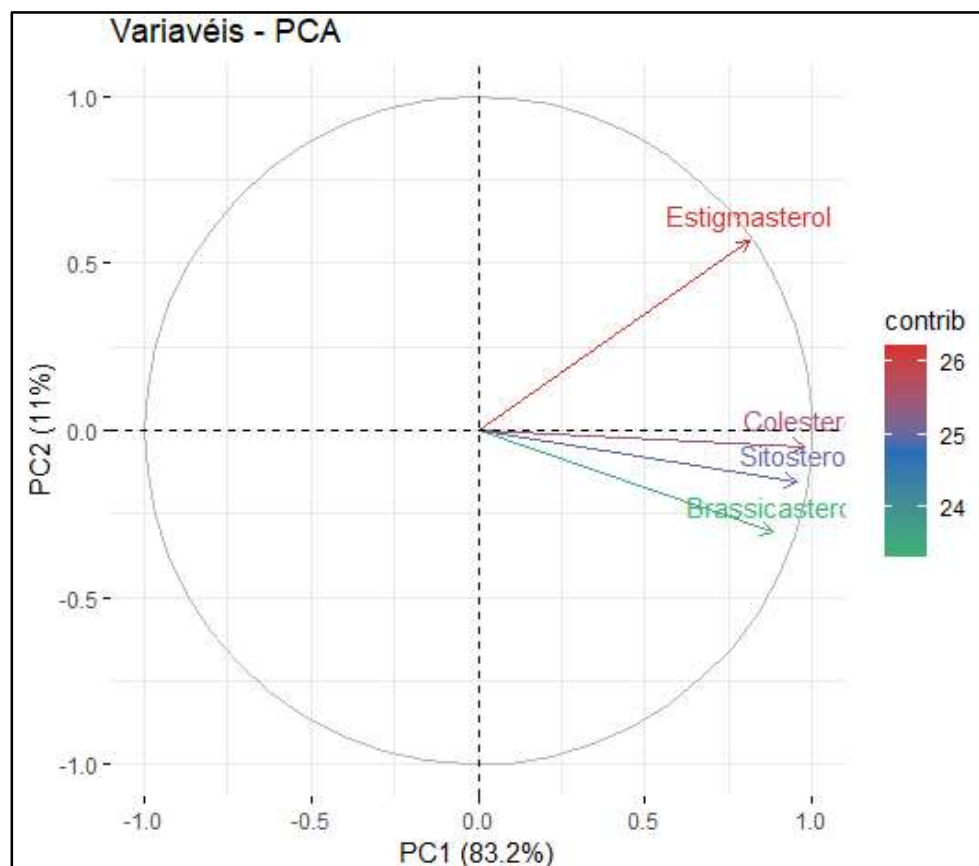
FONTE: A autora (2022).

NOTA: * Um *outlier* não foi mostrado na figura, sendo ele referente ao colesterol em Arctowski no ano de 2007 ($4,97 \mu\text{g g}^{-1}$).

As concentrações dos esteróis, embora com valores bem inferiores aos observados nas demais enseadas, permaneceram constantes ao longo do período amostral (Figura 12), sendo que o máximo de concentração de esterol observado em 2007, está associado ao *outlier* presente na série. Um maior aporte de MO nesse período ou mesmo ao aporte recente no local, fazendo com que esse material tenha sofrido pouca influência dos processos pós-depositivos, justificaria este maior valor em comparação aos outros.

A PCA entre as variáveis evidenciou contribuições mais representativas do estigmasterol e colesterol. Por outro lado, o sitosterol e brassicasterol também apresentaram contribuições importantes, embora consideradas menores do que as relacionadas aos outros esteróis citados (Figura 14).

FIGURA 14 - CONTRIBUIÇÃO DE CADA ESTEROL ANALISADO NA ENSEADA EZCURRA.



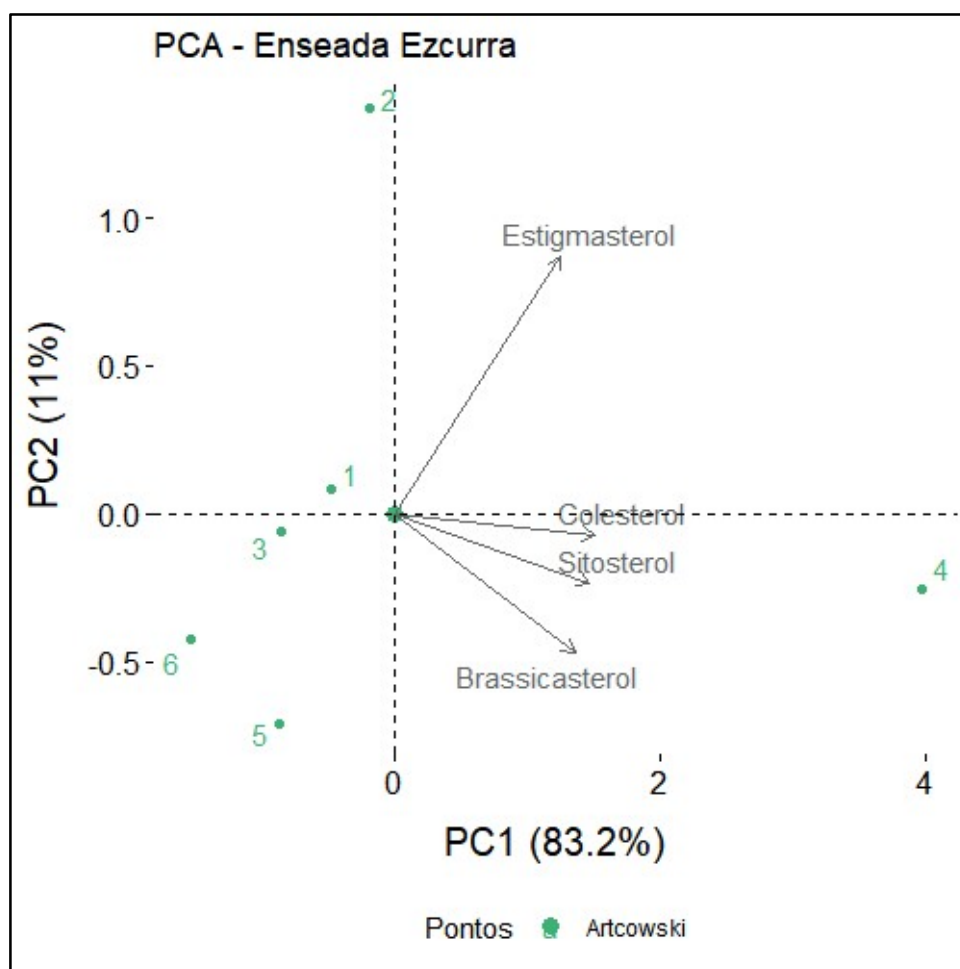
FONTE: A autora (2022).

Ainda, foi possível observar que a componente PC1 explicou 83,2% da variabilidade das amostras e a componente PC2 foi responsável por 11,0%, totalizando 94,2% (Figura 15).

Seguindo o padrão evidenciado nas demais enseadas, o colesterol e sitosterol foram correlacionados positivamente entre si ($r = 0,98$). Correlações positivas e significativas também foram observadas entre o colesterol e brassicasterol ($r = 0,82$) e brassicasterol e sitosterol ($r = 0,81$).

Por fim, algumas amostras do ponto de coleta em Ezcurra apresentaram alto valores, especialmente a amostra 2 (equivalente ao ano de 2003) e a amostra 4 em 2007, sendo esta última, também observada no *outlier* analisado no box-plot (Figura 13).

FIGURA 15 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS ESTERÓIS ANALISADOS, PARA OS PONTOS DE COLETA DA ENSEADA EZCURRA.



FONTE: A autora (2022).

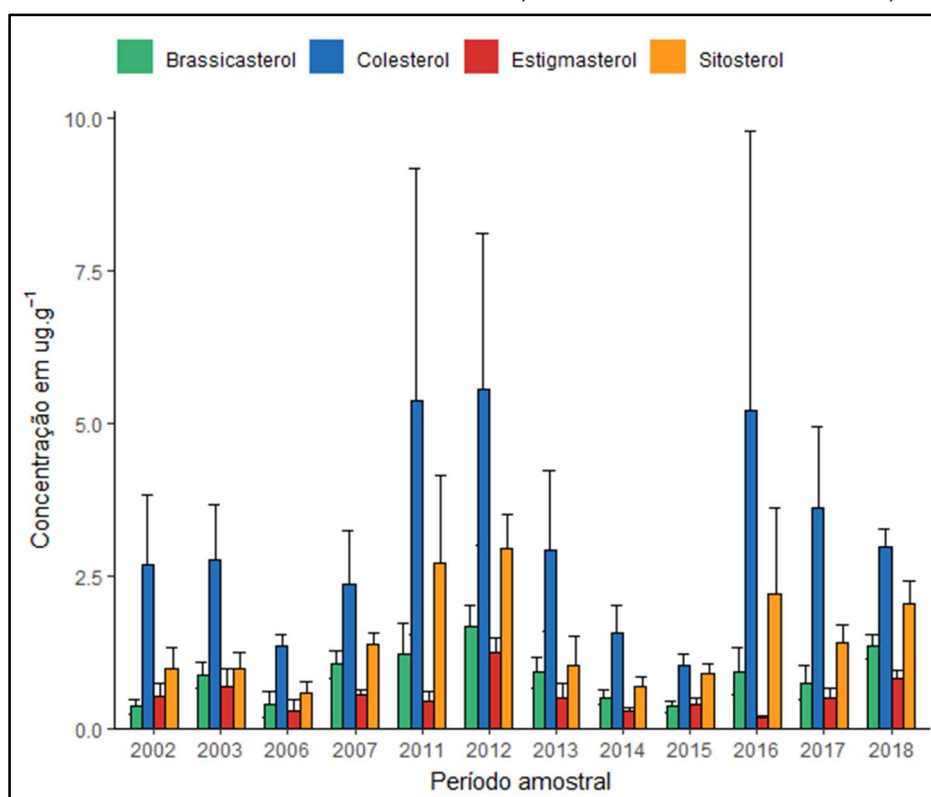
6.1.4 Relação geral dos esteróis na Baía do Almirantado

As contribuições relativas de esteróis distintos indicam a existência de múltiplas fontes de MO sedimentar na região (Figura 16). Em todas as enseadas o colesterol (média = $2,85 \pm 1,63 \mu\text{g g}^{-1}$) permaneceu sendo o esteroide dominante, representando cerca de 52,5% do total dos esteróis detectados na BA. Essa predominância de colesterol, também foi observada por Wisnieski *et al.* (2014) e Ceschim *et al.* (2016) e pode indicar a importância do zooplâncton e/ou animais superiores (como pinguins e focas) como fontes de MO em ambientes costeiros.

O sitosterol (média = $1,42 \pm 1,63 \mu\text{g g}^{-1}$) foi o segundo composto mais abundante na BA, contribuindo para 24,5% dos esteróis totais analisados. Sua origem pode ser atribuída a micro e macroalgas, principalmente por diatomáceas, como observado por Dauner *et al.* (2021). Entretanto, sua origem em ambientes aquáticos não é clara porque a cromatografia gasosa, ainda não permite a atribuição da estereoquímica do grupo etil no carbono 24. O isômero 24α (clonasterol) é derivado do plâncton, enquanto o isômero 24β é produzido por plantas superiores (VOLKMAN 2006).

Segundo Wisnieski *et al.* (2014), as fontes terrestres na BA são limitadas a duas espécies de plantas vasculares, *Deschampsia antarctica* e *Colobanthus quitensis*, encontrados nas áreas livres de gelo, musgos (principalmente *Sanionia uncinata*, *Syntrichia princeps* e *Brachytecium sp.*) e também líquens (principalmente o gênero *Usnea*).

FIGURA 16 - RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) DURANTE OS PERÍODOS AMOSTRADOS ENTRE 2002 ATÉ 2019, NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA.



FONTE: A autora (2022).

Em seguida, as concentrações de brassicasterol (média = $0,84 \pm 0,23 \mu\text{g g}^{-1}$) também foram significativas em cerca de 14,5% dos esteróis da BA. É considerado um marcador para diatomáceas, sendo as espécies mais representativas na BA: *Thalassiosira*, *Fragilariopsis*, *Pseudo-nitzschia* e *Chaetoceros*. Também é abundante em cianobactérias, principalmente em *Nostocales* e *Oscillatoriales*, presentes na BA e algas criptófitas, indicando que a MO é proveniente por esses organismos.

Por fim, o estigmasterol (média = $0,47 \pm 0,19 \mu\text{g g}^{-1}$) foi observado em uma proporção de 8,5% das amostras de esteróis na BA, sendo o composto menos abundante nos sedimentos da BA. As possíveis fontes deste esterol são as macroalgas do gênero Chlorophyta, algas priminesiófitas e criptófitas (WISNIESKI *et al.*, 2014).

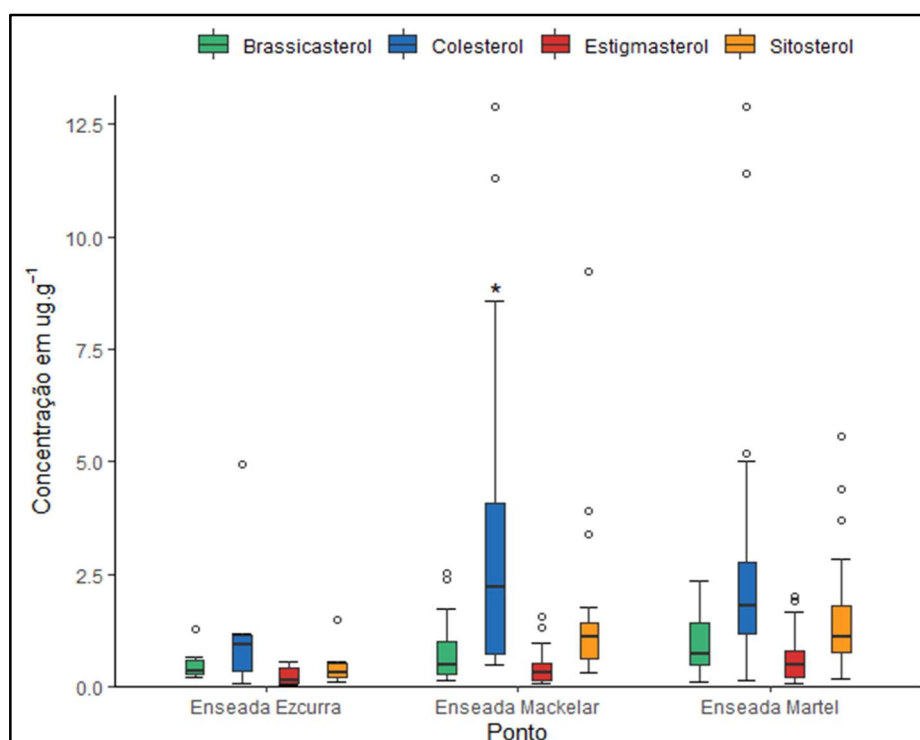
O teste não paramétrico de Kruskal-Wallis mostrou que o nível de significância é maior que $p \geq 0,05$, e assim podemos verificar que não existe uma diferença significativa entre as variações de colesterol e brassicasterol entre as enseadas da BA (Tabela 10). Entretanto, para o sitosterol e estigmasterol observou-se o valor de $p < 0,05$, sugerindo que exista um caráter heterogêneo relacionado a variações destes compostos na BA.

TABELA 10. RESULTADOS REFERENTE AO TESTE DE KRUSKAL-WALLIS NA BAIÁ DO ALMIRANTADO.

	χ^2	df	p
Colesterol	3,55	2	> 0,16
Sitosterol	7,55	2	> 0,02
Brassicasterol	3,25	2	> 0,19
Estigmasterol	6,11	2	> 0,04

Através do box-plot (Figura 17), podemos confirmar a distribuição bastante variável dos esteróis entre as três enseadas investigadas neste estudo. As diferenças de concentração entre as enseadas também podem refletir a variação na abundância dos organismos em diferentes locais, indicando que sua distribuição no ambiente nem sempre é homogênea.

FIGURA 17 – BOX-PLOTS DA DISTRIBUIÇÃO DE ESTERÓIS BIOGÊNICOS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) EM CADA LOCAL DE AMOSTRAGEM NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA.



FONTE: A autora (2022).

NOTA: * Um *outlier* não foi mostrado na figura, sendo ele referente ao colesterol na Enseada Mackelar ($12,9 \mu\text{g g}^{-1}$).

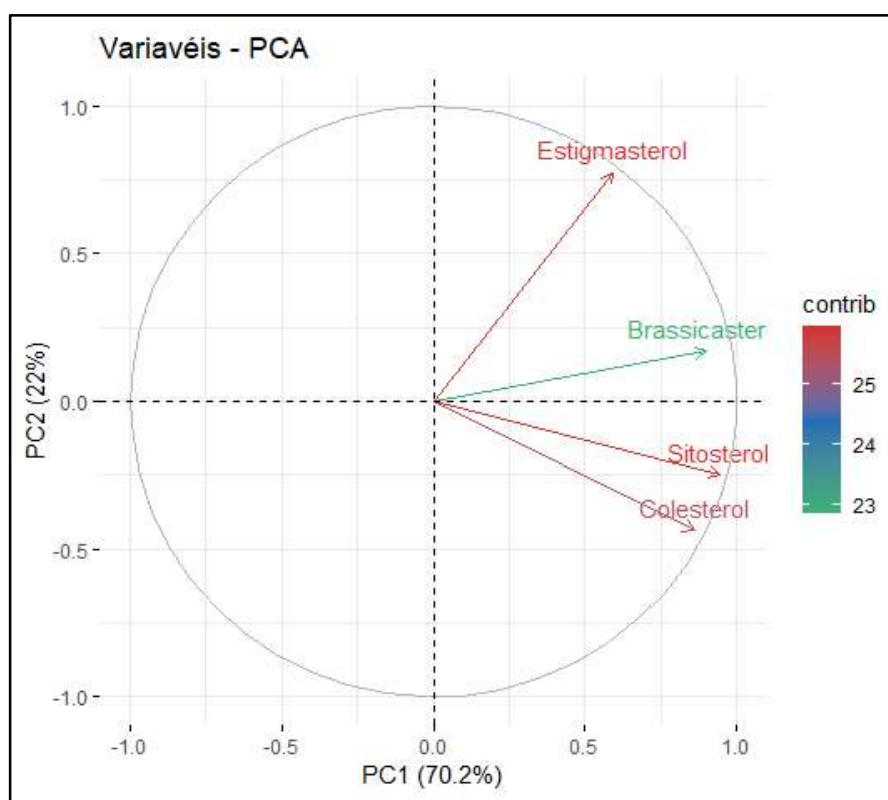
Esta variabilidade pode estar associada a entradas específicas de MO nestes ambientes, por exemplo, a proximidade de colônias de mamíferos e aves marinhas (CESCHIM *et al.*, 2016) derretimento glacial e escoamento de água doce (FREITAS *et al.*, 2021) e a variabilidade no tamanho de grão, que contribui para níveis baixos (como nos sedimentos arenosos) ou altos (como nos sedimentos siltosos) de esteróis (WISNIESKI *et al.*, 2014).

Além disso, há uma tendência de maiores concentrações na Enseada Martel, devido principalmente a sua proximidade com a EACF que proporciona um aporte mais intenso de MO para os sedimentos. Geralmente, os setores internos da Baía do Almirantado (ou seja, as enseadas de Martel e Mackelar) apresentam os níveis mais altos de esteróis biogênicos. Isso porque, segundo Freitas *et al.* (2021), a composição de MO sedimentar na BA está associada a características granulométricas, que podem refletir dois fatores determinantes: as origens litológicas do sedimento e os processos hidrodinâmicos.

Nas enseadas Martel e Mackellar, os processos de circulação de baixa intensidade e movimentos de gelo terrestre favorecem uma entrada de nutrientes nas regiões costeiras através do derretimento e escoamento do gelo, refletindo em uma maior produtividade local e conseqüentemente, representando um importante aporte de MO para os sedimentos (FREITAS *et al.*, 2021).

A análise de componentes principais (CPA/PCA - *Principal Component Analysis*) foi realizada incluindo todos os esteróis (brassicasterol, colesterol, estigmasterol e sitosterol) para as três enseadas (Martel, Mackellar e Ezcurra). A Figura 18 representa a contribuição da variação dos quatro compostos analisados, evidenciando maiores contribuições do estigmasterol, colesterol e sitosterol. O brassicasterol apresentou significativas contribuições, apesar de ser considerado menor do que os demais compostos.

FIGURA 18 - CONTRIBUIÇÃO DE CADA ESTEROL ANALISADO NA BAÍA DO ALMIRANTADO.

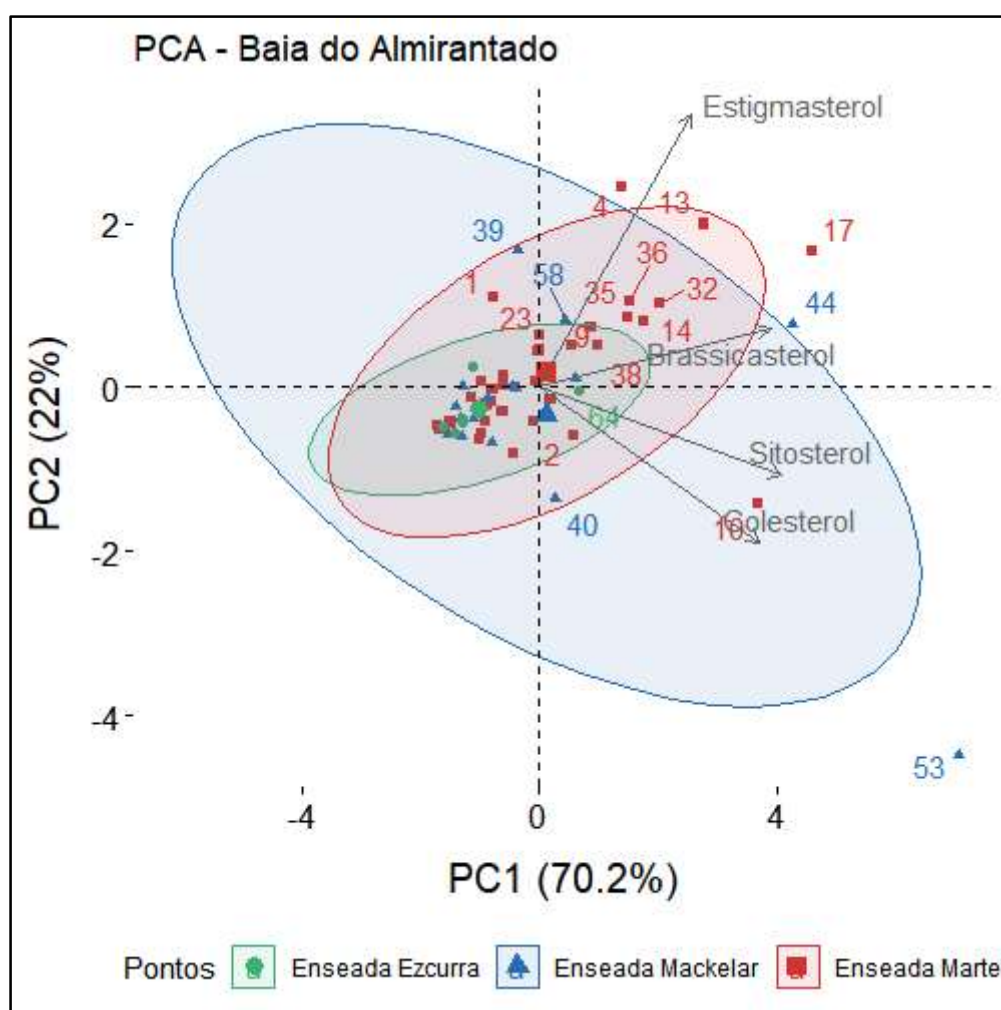


FONTE: A autora (2022).

Assim como evidenciado nas seções anteriores, o colesterol e sitosterol são fortemente correlacionados e positivamente entre si ($r = 0,91$), bem como colesterol e estigmasterol ($r = 0,78$), segundo o modelo de regressão de Poisson. Estas semelhanças entre os perfis de distribuição do sitosterol e o estigmasterol com o colesterol, sugerem que fito e zooplâncton como as principais fontes de colesterol na BA, refletindo a intensa produtividade primária observada nas regiões antárticas.

A partir da PCA, foi possível observar que a componente PC1 explicou 70,2% da variabilidade das amostras e que a componente PC2 contribuiu com 22,0%, totalizando 92,2% (Figura 19).

FIGURA 19 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS ESTERÓIS ANALISADOS NA BAÍA DO ALMIRANTADO.



FONTE: A autora (2022).

A partir das elipses no gráfico de PCA (Figura 19), podemos confirmar o caráter homogêneo de distribuição das quatro classes de esteróis estudados na Enseada Martel, observado no box-plot anterior (Figura 17).

Além disso, podemos observar uma dispersão maior nas amostras da Enseada Mackelar e um ponto extremo no ano de 2012, relacionado a amostra 53, que possivelmente está associada ao *outlier* observado na Figura 17. Contudo, é válido ressaltar que a Enseada Ezcurra apresenta apenas um ponto amostral, enquanto as Enseadas Martel e Mackelar, possuem 4 e 3 locais de coleta, respectivamente. Desta forma, o número de pontos amostrais em cada enseada, pode afetar o perfil de dispersão das amostras (Figura 19).

6.2. VARIAÇÃO TEMPORAL DOS ESTERÓIS BIOGÊNICOS NA BAÍA DO ALMIRANTADO E A SUA RELAÇÃO COM MUDANÇAS NA TEMPERATURA DA SUPERFÍCIE DO MAR

Entender as forçantes ambientais e os processos biogeoquímicos marinhos em ambientes polares envolvendo a distribuição e composição da MO sedimentar é de alta prioridade e potencialmente capaz de auxiliar no entendimento das mudanças ambientais locais (SHETYE *et al.*, 2017; HENLEY *et al.*, 2019).

Sendo assim, a fim de avaliar se a variabilidade nas concentrações dos esteróis biogênicos estudados podem estar interligadas com mudanças ambientais, como por exemplo, a variação de temperatura da superfície do mar (TSM) na localidade, foram realizados testes de correlação de Spearman, uma vez que os dados não apresentaram normalidade, entre cada um dos compostos analisados e dados de TSM sazonais (Tabela 11)

A análise do gráfico de dispersão através da correlação de Spearman, juntamente com os valores observados na tabela acima, evidenciaram uma correlação negativa e significativa entre o brassicasterol ($r \cong -0,6$ e p -valor = 0,02) e sitosterol ($r \cong -0,7$ e p -valor = 0,05) com TSM verão (Figuras 20 e 21).

TABELA 11. RESULTADOS REFERENTE AO TESTE DE CORRELAÇÃO DE SPEARMAN NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA.

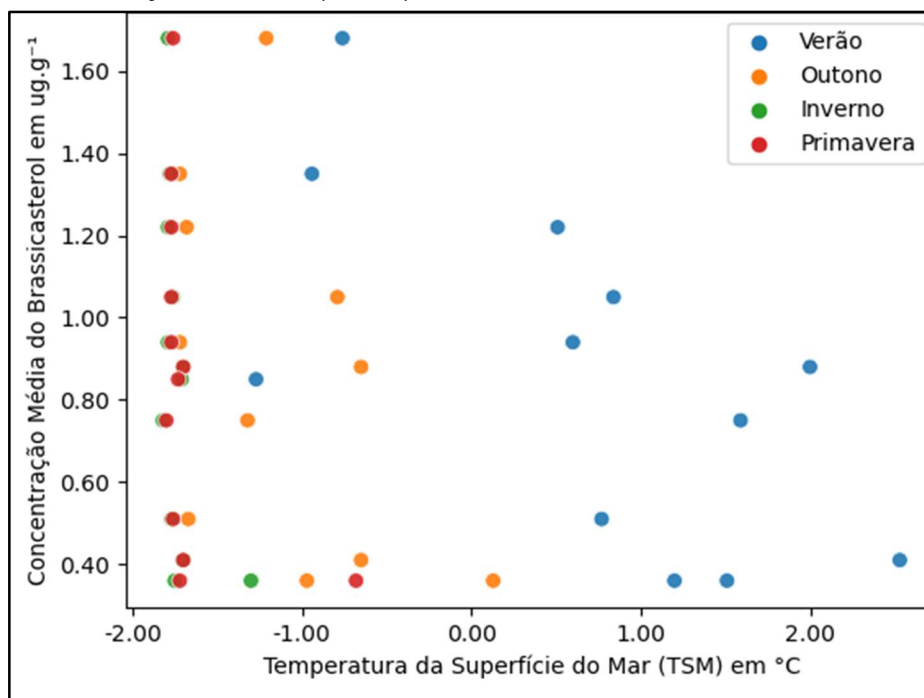
		Brassicasterol	Colesterol	Estigmasterol	Sitosterol
TSM VERÃO	Spearman's rho	-0,635	-0,434	-0,198	-0,730
	<i>p</i> -value	0,020	0,140	0,047	0,050
TSM OUTONO	Spearman's rho	-0,508	-0,377	0,291	-0,565
	<i>p</i> -value	0,077	0,204	0,334	0,064
TSM INVERNO	Spearman's rho	-0,537	-0,631	0,257	-0,621
	<i>p</i> -value	0,061	0,021	0,397	0,275
TSM PRIMAVERA	Spearman's rho	-0,548	-0,408	0,217	-0,584
	<i>p</i> -value	0,059	0,167	0,476	0,073

O brassicasterol, como discutido anteriormente, está amplamente relacionado a comunidade fitoplanctônica, sendo assim, as variações em suas concentrações, podem estar associadas a *blooms* de algas primnisiófitas (*Phaeocystis* sp.) e de diatomáceas, cianobactérias VOLKMAN, 2006).

O sitosterol também pode ser encontrado em algumas espécies de microalgas, como as diatomáceas; além disso, podem ser derivados de detritos de macroalgas transportados para dentro da enseada pelas correntes. Já os esteróis como o estigmasterol, são comumente relacionados a produtores primários em ambientes polares, como diatomáceas e crisófitas (WISNIESKI *et al.*, 2014).

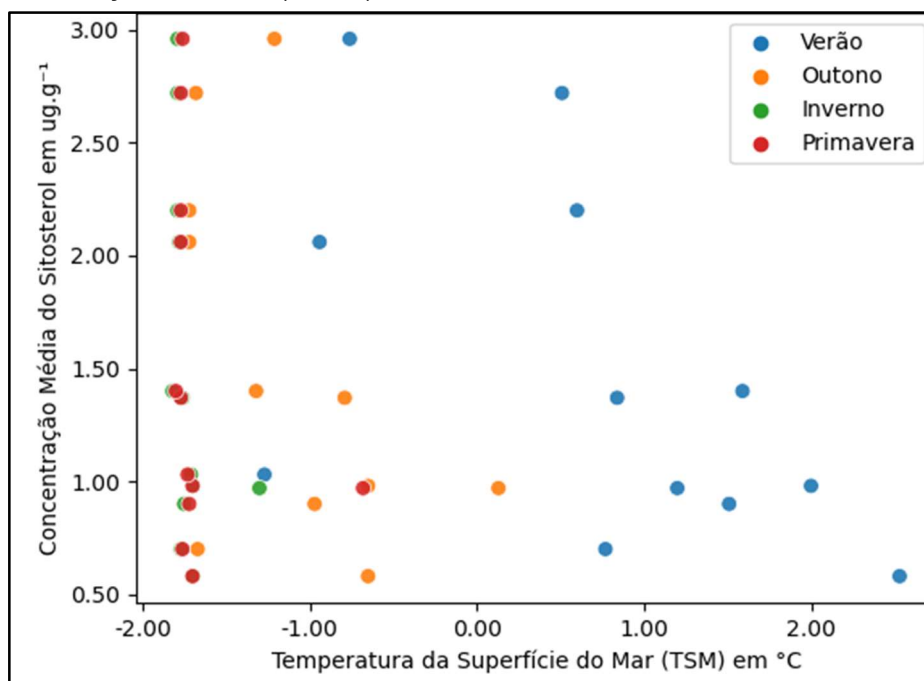
Estudos envolvendo a comunidade fitoplanctônica na BA, revelaram um domínio geral de dinoflagelados e picoplâncton, como por exemplo, algas do gênero Cryptophyceae, Prymnesiophyceae ou Prasinophyceae, durante diferentes períodos de verão (KOPCZYNSKA, 2008). Isso porque, como observado por Wasilowska *et al.* (2022), processos de derretimento das geleiras, podem proporcionar florescimentos recorrentes da população de fitoplâncton no início do verão, principalmente microfitoplâncton (> 20 µm, ou seja, diatomáceas).

FIGURA 20 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DA CONCENTRAÇÃO DO BRASSICASTEROL (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) PELA VARIAÇÃO DE TSM (EM $^{\circ}\text{C}$), NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA.



FONTE: A autora (2022).

FIGURA 21 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DA CONCENTRAÇÃO DO SITOSTEROL (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) PELA VARIAÇÃO DE TSM (EM $^{\circ}\text{C}$), NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA.

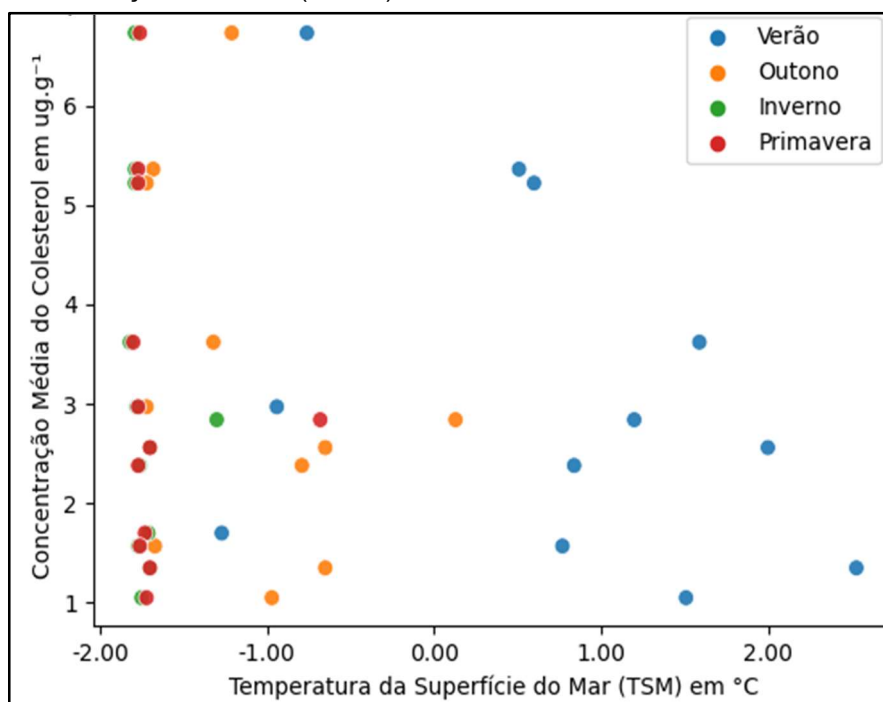


FONTE: A autora (2022).

Além disso, as temperaturas mais quentes também aumentam o escoamento de água doce, fornecendo mais partículas em suspensão à coluna de água. Dessa forma, uma maior intensidade relacionada a produtividade primária na BA, pode aumentar a quantidade de MO sedimentar, contribuindo para maiores concentrações dos compostos citados acima.

Já o colesterol, mostrou uma correlação significativa e negativa com a TSM de inverno ($r \cong -0,4$ e p -valor = 0,02) (Figura 22). Este composto é relacionado ao fito- e zooplâncton, além de estar associado a algumas espécies de pinguins e mamíferos marinhos (CESCHIM *et al.*, 2016). De acordo com Neđarek (2008), uma das principais fontes de nutrientes para a BA são o escoamento continental de água doce enriquecida em compostos biogênicos das colônias de pinguins e a decomposição de macroalgas.

FIGURA 22 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DA CONCENTRAÇÃO DO COLESTEROL (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) PELA VARIAÇÃO DE TSM (EM $^{\circ}\text{C}$), NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA.



FONTE: A autora (2022)

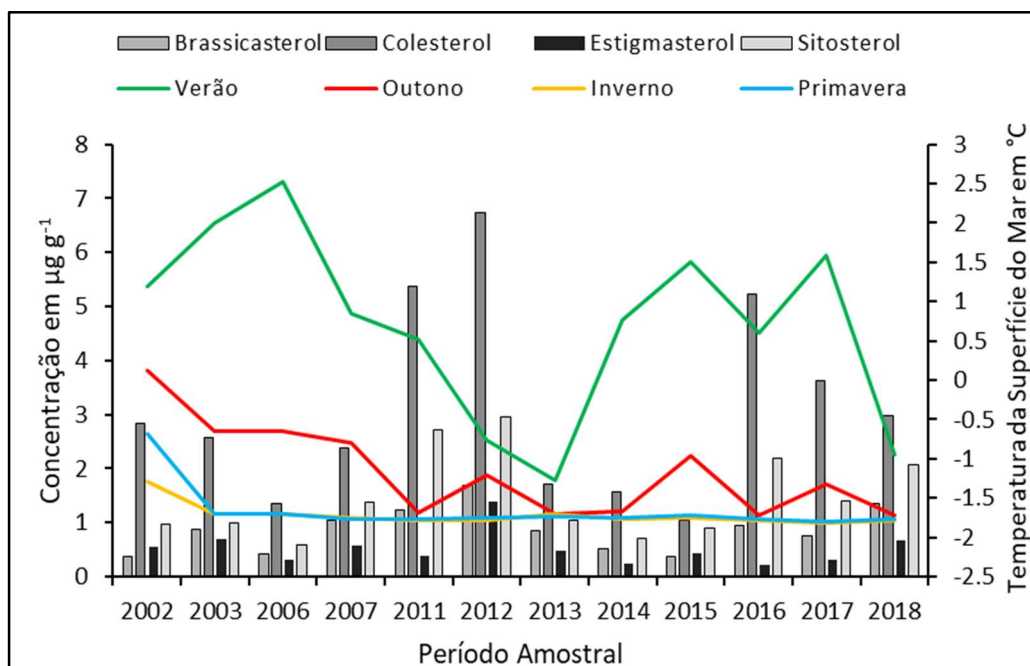
Estudos envolvendo a distribuição sazonal de colônias de pinguins antárticas, evidenciam que a mortalidade de adultos em espécies de pinguins durante o período de inverno é significativa, com perdas superiores a 30% da população reprodutora em

alguns anos (CROXALL E DAVIS 1998; MILLER & TRIVELPIECE 2007). Fatores climáticos, comportamento alimentar e época de reprodução, estão intrinsecamente associados aos resultados dessas mudanças nos tamanhos populacionais das espécies de pinguins (SANDER et al., 2007).

Além disso, durante os meses de inverno, a comunidade fitoplanctônica é diretamente afetada na BA, onde uma combinação de fatores físicos (ventos, escoamento de água doce e cobertura de gelo) afetam tanto a radiação que penetra na coluna de água, quanto a profundidade da mistura vertical turbulenta, limitando a biomassa fitoplanctônica, e conseqüentemente, diminuindo a quantidade de esteróis relacionados estes organismos na MO sedimentar.

Dessa forma, podemos considerar uma relação direta entre as variações das concentrações dos esteróis estudados e maiores ou menores valores de TSM na região. Nesse contexto, a distribuição temporal dos esteróis estudados, podem ser explicadas com base nos dados de TSM utilizados e conhecimento do ciclo de vida e comportamento dos organismos fontes destes compostos.

FIGURA 23 - VARIAÇÃO TEMPORAL DAS CONCENTRAÇÕES DE ESTERÓIS (EM $\mu\text{g g}^{-1}$) PELA FLUTUAÇÃO DA TSM (EM $^{\circ}\text{C}$), NA BAÍA DO ALMIRANTADO, ANTÁRTICA.



FONTE: A autora (2022).

Na Figura 23, há um pico de concentração de todos os esteróis analisado entre 2011-2012, sendo uma das razões para este aumento nas concentrações observadas, relacionada a ocorrência de florações fitoplanctônicas na BA durante o verão de 2009/2010. Segundo Wasilowska et al. (2022), a floração iniciou em dezembro de 2009, em águas subterrâneas na foz do EB e na parte central do fiorde, onde não havia cobertura de gelo marinho. Algumas espécies de algas pirrófitas (por exemplo: *Phaeocystis antarctica*) dominaram no estágio inicial de floração nas águas superficiais, até 5 m. Abaixo desta camada, as diatomáceas predominaram distintamente nas condições de água mais salinas, mais frias e mais estáveis.

Além disso, um inverno mais frio ocorreu em 2009-2010, e proporcionou um crescimento do gelo marinho, com duração prolongada, como resultado da fase El Niño no inverno anterior (SCHLOSS *et al.*, 2014). Após o derretimento desta camada de gelo, a salinidade foi reduzida devido ao influxo de água doce e a um aumento na TSM, limitando a profundidade da camada de mistura e conseqüentemente, gerando maior estabilidade da coluna de água, o que foi o principal fator promotor do florescimento de diatomáceas.

Após esse evento de floração da comunidade fitoplanctônica da BA, um aumento significativo nas concentrações relacionadas ao colesterol, sitosterol e brassicasterol nos dois anos seguintes foi observada. Isso porque, essa intensificação da produtividade primária e conseqüentemente da produção secundária (zooplâncton) se reflete em uma maior oferta de MO, culminando na maior concentração de esteróis nos citados.

Segundo Lima *et al.* (2019), durante 2014-2015 foi observado um aumento nas concentrações médias de nutrientes (como N e P), sendo documentadas em associação com maiores densidades de diatomáceas e dinoflagelados. O aumento da biomassa fitoplanctônica, pode causar uma mudança significativa na teia trófica local e nos ciclos biogeoquímicos (DA CUNHA *et al.*, 2018).

A MO produzida pelo fitoplâncton é reciclada nas águas de superfície, dentro da cadeia alimentar e alça microbiana, de modo que somente uma pequena fração deste carbono orgânico é exportada efetivamente na forma de partículas para o fundo, sendo uma importante fonte de MO sedimentar, explicando um aumento das concentrações de esteróis biogênicos na BA observado no ano de 2016

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados apresentados e discutidos ao longo deste trabalho, foi possível caracterizar a área estudo quanto à distribuição espaço-temporal da matéria orgânica sedimentar através dos esteróis. Isso porque os resultados permitiram identificar os grupos abundantes de esteróis biogênicos, além de evidenciar uma possível relação da TSM com períodos sazonais, e valores maiores ou menores de concentrações de esteróis biogênicos.

Embora nem todos os esteróis tenham apresentado concentrações altas e variações significativamente elevadas ao longo do período analisado, o fato de todos os compostos terem sido detectados ao longo do período indica a multiplicidade de fontes marinhas e a variabilidade da concentração ao longo do tempo pode indicar predomínio ou declínio das espécies produtoras face às mudanças ambientais.

Colesterol e sitosterol foram os compostos mais abundantes na região. Os elevados valores de colesterol eram esperados, uma vez que o colesterol está presente em diversos organismos marinhos e mamíferos antárticos. As altas concentrações de sitosterol foram atribuídas a fontes planctônicas, em virtude da intensa produtividade primária na Antártica.

A enseada Martel, apresentou as maiores concentrações absolutas dos esteróis analisados, em função das altas abundâncias de organismos aquáticos, como algas marinhas, cuja proliferação seria resultado de alguma interferência antrópica na região, como a maior disponibilidade de nutrientes, que aumentaria a produtividade. Além disso, a tendência observada de maiores concentrações, também podem estar associados à deposição de MO fresca e soterramento, favorecido em áreas de baixa hidrodinâmica e alto teor de sedimentos finos (por ex., enseadas Martel e Mackellar).

Em relação às variações das concentrações dos esteróis observadas ao longo do tempo, podemos destacar a relação direta com flutuações de TSM. Sendo assim, entender as forçantes ambientais e os processos biogeoquímicos marinhos em ambientes polares envolvendo a distribuição e composição da matéria orgânica

sedimentar em geral, é de alta prioridade e potencialmente capaz de auxiliar no entendimento das mudanças ambientais locais.

Neste contexto, a utilização de mais parâmetros, como a concentração de esteróis saturados (por exemplo, colestanol e sitostanol) são essenciais para auxiliar na caracterização e identificação dos padrões vigentes no ambiente em questão, que são sujeitos a ciclos de produtividade marinha, disponibilidade de material através dos eventos climáticos, bem como de dinâmica oceanográfica peculiar e condições óxicas/anóxicas para degradação/preservação da matéria orgânica sedimentar.

A relevância deste trabalho se baseia no fato de que os dados obtidos cobrem uma série temporal importante, permitindo uma avaliação mais acurada da variabilidade de fontes autóctones de matéria orgânica sedimentar. Além disso, o conhecimento das características e dos fenômenos naturais que envolvem a transformação da matéria orgânica sedimentar antártica pode esclarecer questões de relevância global, a exemplo da mudança climática, uma vez que esta região é considerada um dos principais controladores do sistema climático global, servindo como ferramenta para alcançar um Oceano mais previsível e mais transparente.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONI, J. S., ALMANDOZ, G. O., FERRARIO, M. E., HERNANDO, M. P., VARELA, D. E., ROZEMA, P. D., & SCHLOSS, I. R. (2020). **Response of a natural Antarctic phytoplankton assemblage to changes in temperature and salinity.** *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 532, 151444.

BECHTEL, A., & SCHUBERT, C. J. (2009). **Biogeochemistry of particulate organic matter from lakes of different trophic levels in Switzerland.** *Organic Geochemistry*, 40(4), 441-454.

BELT, S. T., BROWN, T. A., SMIK, L., ASSMY, P., & MUNDY, C. J. (2018). **Sterol identification in floating Arctic sea ice algal aggregates and the Antarctic sea ice diatom *Berkeleya adeliensis*.** *Organic Geochemistry*, 118, 1-3.

BÍCEGO, M. C., ZANARDI-LAMARDO, E., TANIGUCHI, S., MARTINS, C. C., DA SILVA, D. A., SASAKI, S. T., & MONTONE, R. C. (2009). **Results from a 15-year study on hydrocarbon concentrations in water and sediment from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica.** *Antarctic Science*, 21(3), 209-220.

BIRGEL, D., STEIN, R., & HEFTER, J. (2004). **Aliphatic lipids in recent sediments of the Fram Strait/Yermak Plateau (Arctic Ocean): composition, sources and transport processes.** *Marine Chemistry*, 88(3-4), 127-160.

BRANDINI, F. P., & REBELLO, J. (1994). **Wind field effect on hydrography and chlorophyll dynamics in the coastal pelagial of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica.** *Antarctic Science*, 6(4), 433-442.

BURNS, K. A., HERNES, P. J., BRINKMAN, D., POULSEN, A., & BENNER, R. (2008). **Dispersion and cycling of organic matter from the Sepik River outflow to the Papua New Guinea coast as determined from biomarkers.** *Organic Geochemistry*, 39(12), 1747-1764.

BURNS, K., & BRINKMAN, D. (2011). **Organic biomarkers to describe the major carbon inputs and cycling of organic matter in the central Great Barrier Reef region.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 93(2), 132-141.

CABRAL, A. C., & MARTINS, C. C. (2018). **Insights about sources, distribution, and degradation of sewage and biogenic molecular markers in surficial sediments and suspended particulate matter from a human-impacted subtropical estuary.** *Environmental Pollution*, 241, 1071-1081.

CALLEJA, M. L., DUARTE, C. M., NAVARRO, N., & AGUSTI, S. (2005). **Control of air-sea CO₂ disequilibria in the subtropical NE Atlantic by planktonic metabolism under the ocean skin.** *Geophysical Research Letters*, 32(8).

CARTON, J. A., CHEPURIN, G. A., & CHEN, L. (2018). **SODA3: A new ocean climate reanalysis.** *Journal of Climate*, 31(17), 6967-6983.

CARTON, J. A., & GIESE, B. S. (2008). **A reanalysis of ocean climate using Simple Ocean Data Assimilation (SODA).** *Monthly Weather Review*, 136(8), 2999-3017.

CASSIANO, N. M., BARREIRO, J. C., MARTINS, L. R. R., OLIVEIRA, R. V., & CASS, Q. B. (2009). **Validação em métodos cromatográficos para análises de pequenas moléculas em matrizes biológicas.** *Química Nova*, 32, 1021-1030.

CASTAÑEDA, I. S., WERNE, J. P., JOHNSON, T. C., & POWERS, L. A. (2011). **Organic geochemical records from Lake Malawi (East Africa) of the last 700 years, part II: Biomarker evidence for recent changes in primary productivity.** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 303(1-4), 140-154.

CESCHIM, L. M., DAUNER, A. L., MONTONE, R. C., FIGUEIRA, R. C., & MARTINS, C. C. (2016). **Depositional history of sedimentary sterols around Penguin Island, Antarctica.** *Antarctic Science*, 28(6), 443-454.

CHAN, K. H., LAM, M. H., POON, K. F., YEUNG, H. Y., & CHIU, T. K. (1998). **Application of sedimentary fecal stanols and sterols in tracing sewage pollution in coastal waters.** *Water Research*, 32(1), 225-235.

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

COLOMBO, J. C., PELLETIER, E., BROCHU, C., KHALIL, M., & CATOGGIO, J. A. (1989). **Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina.** *Environmental Science & Technology*, 23(7), 888-894.

COLOMBO, J. C., SILVERBERG, N., & GEARING, J. N. (1997). **Lipid biogeochemistry in the Laurentian trough—II. Changes in composition of fatty acids, sterols and aliphatic hydrocarbons during early diagenesis.** *Organic Geochemistry*, 26(3-4), 257-274.

COOK, C. P., VAN DE FLIERDT, T., WILLIAMS, T., HEMMING, S. R., IWAI, M., KOBAYASHI, M., & YAMANE, M. (2013). **Dynamic behaviour of the East Antarctic ice sheet during Pliocene warmth.** *Nature Geoscience*, 6(9), 765-769.

CROXALL, J. P., & DAVIS, L. S. (1999). **Penguins: paradoxes and patterns.** *Marine Ornithology*, 27, 1-12.

DA CUNHA, L. C., HAMACHER, C., FARIAS, C. D. O., KERR, R., MENDES, C. R. B., & MATA, M. M. (2018). **Contrasting end-summer distribution of organic carbon along the Gerlache Strait, Northern Antarctic Peninsula: Bio-physical interactions.** *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 149, 206-217.

DAUNER, A. L. L., HERNÁNDEZ, E. A., MACCORMACK, W. P., & MARTINS, C. C. (2015). **Molecular characterisation of anthropogenic sources of sedimentary organic matter from Potter Cove, King George Island, Antarctica.** *Science of the Total Environment*, 502, 408-416.

DAUNER, A. L. L., MACCORMACK, W. P., HERNÁNDEZ, E. A., & MARTINS, C. C. (2017). **Sources and distribution of biomarkers in surficial sediments from a polar marine ecosystem (Potter Cove, King George Island, Antarctica).** *Polar Biology*, 40(10), 2015-2025.

DAUNER, A. L. L., NAAFS, B. D. A., PANCOST, R. D., & MARTINS, C. C. (2021). **Exploring the application of TEX86 and the sources of organic matter in the Antarctic coastal region.** *Organic Geochemistry*, 160, 104288.

DERRIEN, M., YANG, L., & HUR, J. (2017). **Lipid biomarkers and spectroscopic indices for identifying organic matter sources in aquatic environments: A review.** *Water Research*, 112, 58-71.

EGLINTON, T. I., & EGLINTON, G. (2008). **Molecular proxies for paleoclimatology.** *Earth and Planetary Science Letters*, 275(1-2), 1-16.

FAUX, J. F., BELICKA, L. L., & HARVEY, H. R. (2011). **Organic sources and carbon sequestration in Holocene shelf sediments from the western Arctic Ocean.** *Continental Shelf Research*, 31(11), 1169-1179.

FREITAS, F. S., MONTONE, R. C., MACHADO, E. C., & MARTINS, C. C. (2021). **Total phosphorus records in coastal Antarctic sediments: Burial and evidence of anthropogenic influence on recent input.** *Marine Chemistry*, 237, 104037.

GILLETT, N. P., KIRCHMEIER-YOUNG, M., RIBES, A., SHIOGAMA, H., HEGERL, G. C., KNUTTI, R., & ZIEHN, T. (2021). **Constraining human contributions to observed warming since the pre-industrial period.** *Nature Climate Change*, 11(3), 207-212.

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

HENLEY, S. F., SCHOFIELD, O. M., HENDRY, K. R., SCHLOSS, I. R., STEINBERG, D. K., MOFFAT, C., & MEREDITH, M. P. (2019). **Variability and change in the west Antarctic Peninsula marine system: research priorities and opportunities.** *Progress in Oceanography*, 173, 208-237.

HERNANDES, J. C. (2009). **Determinação de marcadores orgânicos no perfil sedimentar do complexo estuarino de Paranaguá (PR) por CG-EM.** 136 p. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande.

HERNANDO, M., SCHLOSS, I. R., ALMANDOZ, G. O., MALANGA, G., VARELA, D. E., & DE TROCH, M. (2018). **Combined effects of temperature and salinity on fatty acid content and lipid damage in Antarctic phytoplankton.** *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 503, 120-128.

HOLTVOETH, J., VOGEL, H., WAGNER, B., & WOLFF, G. A. (2010). **Lipid biomarkers in Holocene and glacial sediments from ancient Lake Ohrid (Macedonia, Albania)**. *Biogeosciences*, 7(11), 3473-3489.

HUANG, J., SUN, L., WANG, X., WANG, Y., & HUANG, T. (2011). **Ecosystem evolution of seal colony and the influencing factors in the 20th century on Fildes Peninsula, West Antarctica**. *Journal of Environmental Sciences*, 23(9), 1431-1436.

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

HUGHES, K. A., & THOMPSON, A. (2004). **Distribution of sewage pollution around a maritime Antarctic research station indicated by faecal coliforms, *Clostridium perfringens* and faecal sterol markers**. *Environmental Pollution*, 127(3), 315-321.

JENG, W. L., & CHEN, M. P. (1995). **Grain size effect on bound lipids in sediments off northeastern Taiwan**. *Organic Geochemistry*, 23(4), 301-310.

JENG, W. L., & HUH, C. A. (2004). **Lipids in suspended matter and sediments from the East China Sea Shelf**. *Organic Geochemistry*, 35(5), 647-660.

JUCHNOWICZ-BIERBASZ, M., & RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S. (2002). **Nutrients and cations content in soil solutions from the present and abandoned penguin rookeries (Antarctica, King George Island)**. *Polish Journal of Ecology*, 50(1), 79-91.

KAWAKAMI, S. K., & MONTONE, R. C. (2002). **An efficient ethanol-based analytical protocol to quantify fecal steroids in marine sediments**. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13(2), 226-232.

KOPCZYŃSKA, E. E. (2008). **Phytoplankton variability in Admiralty Bay, King George Island, South Shetland Islands: six years of monitoring**. *Polish Polar Research*, 117-139.

LANNUZEL, D., SCHOEMANN, V., DE JONG, J., TISON, J. L., & CHOU, L. (2007). **Distribution and biogeochemical behaviour of iron in the East Antarctic Sea ice**. *Marine Chemistry*, 106(1-2), 18-32.

LAUREILLARD, J., & SALIOT, A. (1993). **Biomarkers in organic matter produced in estuaries: a case study of the Krka estuary (Adriatic Sea) using the sterol marker series.** *Marine Chemistry*, 43(1-4), 247-261.

LAUREILLARD, J., PINTURIER, L., FILLAUX, J., & SALIOT, A. (1997). **Organic geochemistry of marine sediments of the subantarctic Indian Ocean sector: lipid classes—sources and fate.** *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44(5), 1085-1108.

LIMA, D. T. D., MOSER, G. A. O., PIEDRAS, F. R., CUNHA, L. C. D., TENENBAUM, D. R., TENÓRIO, M. M. B., & BARRERA-ALBA, J. J. (2019). **Abiotic changes driving microphytoplankton functional diversity in Admiralty Bay, King George Island (Antarctica).** *Frontiers in Marine Science*, 6, 638.

LI, Z., SUN, Y., & NIE, X. (2020). **Biomarkers as a soil organic carbon tracer of sediment: Recent advances and challenges.** *Earth-Science Reviews*, 208, 103277.

LI, Z., WANG, S., NIE, X., SUN, Y., & RAN, F. (2022). **The application and potential non-conservatism of stable isotopes in organic matter source tracing.** *Science of the Total Environment*, 155946.

LIU, J., & AN, Z. (2020). **Leaf wax n-alkane carbon isotope values vary among major terrestrial plant groups: Different responses to precipitation amount and temperature, and implications for paleoenvironmental reconstruction.** *Earth-Science Reviews*, 202, 103081.

LOPES, G., SOUSA, C., BERNARDO, J., ANDRADE, P. B., VALENTÃO, P., FERRERES, F., & MOUGA, T. (2011). **Sterol profiles in 18 macroalgae of the portuguese coast 1.** *Journal of Phycology*, 47(5), 1210-1218.

MARTINS, C. C., VENKATESAN, M. I., & MONTONE, R. C. (2002). **Sterols and linear alkylbenzenes in marine sediments from Admiralty Bay, King George Island, South Shetland Islands.** *Antarctic Science*, 14(3), 244-252.

MARTINS, C. C., FILLMANN, G., & MONTONE, R. C. (2007). **Natural and anthropogenic sterols inputs in surface sediments of Patos Lagoon, Brazil.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18(1), 106-115.

MARTINS, C. C., BÍCEGO, M. C., MAHIQUES, M. M., FIGUEIRA, R. C., TESSLER, M. G., & MONTONE, R. C. (2011). **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): sources and depositional history.** *Marine Pollution Bulletin*, 63(5-12), 452-458.

MARTINS, C. C., DE ABREU-MOTA, M. A., DO NASCIMENTO, M. G., DAUNER, A. L. L., LOURENÇO, R. A., BÍCEGO, M. C., & MONTONE, R. C. (2021). **Sources and depositional changes of aliphatic hydrocarbons recorded in sedimentary cores from Admiralty Bay, South Shetland Archipelago, Antarctica during last decades.** *Science of the Total Environment*, 795, 148881.

MILLER, A. K., & TRIVELPIECE, W. Z. (2007). **Cycles of *Euphausia superba* recruitment evident in the diet of Pygoscelid penguins and net trawls in the South Shetland Islands, Antarctica.** *Polar Biology*, 30(12), 1615-1623.

MONTONE, R. C., MARTINS, C. C., BÍCEGO, M. C., TANIGUCHI, S., DA SILVA, D. A. M., CAMPOS, L. S., & WEBER, R. R. (2010). **Distribution of sewage input in marine sediments around a maritime Antarctic research station indicated by molecular geochemical indicators.** *Science of the Total Environment*, 408(20), 4665-4671.

MORRIS, E. M., & VAUGHAN, D. G. (2003). **Spatial and temporal variation of surface temperature on the Antarctic Peninsula and the limit of viability of ice shelves.** *Antarctic Research Series*, 79(10.1029).

NEĐZAREK, A. (2008). **Sources, diversity and circulation of biogenic compounds in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica.** *Antarctic Science*, 20(2), 135-145.

NEDZAREK, A., & RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S. (2004). **Decomposition of macroalgae and the release of nutrient Admiralty Bay, King George, Antarctica.** *Polar Bioscience*, 17, 16–35.

NGUYEN, D. K., BRUCHET, A., & ARPINO, P. (1995). **Determination of sterols in sewage sludge by combined in situ trimethylsilylation/supercritical fluid extraction and GC/MS.** *Environmental Science & Technology*, 29(6), 1686-1690.

OLIVEIRA, D. R., CORDEIRO, L. G., & CARREIRA, R. S. (2013). **Characterization of organic matter in cross-margin sediment transects of an upwelling region in the Campos Basin (SW Atlantic, Brazil) using lipid biomarkers.** *Biogeochemistry*, 112(1), 311-327.

PICHLMAIER, M., AQUINO, F. E., DA-SILVA, C. S., & BRAUN, M. (2004). **Suspended sediments in Admiralty Bay, King George Island (Antarctica).** *Pesquisa Antartica Brasileira*, 4, 77-85.

PRUSZAK, Z. (1980). **Currents circulation in the waters of Admiralty Bay (region of Arctowski Station on King George Island).** *Polish Polar Research*, 1(1).

RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S. (1980). **Environmental conditions and the functioning of Admiralty Bay (South Shetland Islands).** *Polish Polar Research*, 11-27.

RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S. (1995). **The hydrography of Admiralty Bay and its inlets, coves and lagoons (King George Island, Antarctica).** *Polish Polar Research*, 61-70.

REGAUDIE-DE-GIOUX, A., & DUARTE, C. M. (2012). **Temperature dependence of planktonic metabolism in the ocean.** *Global Biogeochemical Cycles*, 26(1).

RONTANI, J. F., & VOLKMAN, J. K. (2003). **Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments.** *Organic Geochemistry*, 34(1), 1-35.

RONTANI, J. F., BELT, S. T., VAULTIER, F. ET AL (2014) **Autoxidative and photooxidative reactivity of highly branched isoprenoid (HBI) alkenes.** *Lipids*, 49(5), 481-494.

SANDER, M., BALBÃO, T. C., COSTA, E. S., SANTOS, C. R. D., & PETRY, M. V. (2007). **Decline of the breeding population of *Pygoscelis antarctica* and *Pygoscelis adeliae* on Penguin Island, South Shetland, Antarctica.** *Polar Biology*, 30(5), 651-654.

SCHAEFER, C. E. G. R., SIMAS, F. N. B., ALBUQUERQUE-FILHO, M. R., MICHEL, R. F. M., VIANA, J., & TATUR, H. M. (2004). **Fosfatização: Processo de formação de solos na Baía do Almirantado e implicações ambientais. Ecossistemas Costeiros e Monitoramento Ambiental da Antártica Marítima: Baía do Almirantado, Ilha Rei George.** NEPUT-Departamento de Solos, Viçosa, p.47-58.

SCHLOSS, I. R., WASILOWSKA, A., DUMONT, D., ALMANDOZ, G. O., HERNANDO, M. P., MICHAUD-TREMBLAY, C. A., & FERREYRA, G. A. (2014). **On the phytoplankton bloom in coastal waters of southern King George Island (Antarctica) in January 2010: an exceptional feature?** *Limnology and Oceanography*, 59(1), 195-210.

SETZER, A. W., OLIVEIRA, M. R., FRANCELINO, M. R., SCHAEFER, C. E. G. R., COSTA, L. M., & BREMER, U. F. (2004). **Regime climático na Baía do Almirantado: Relações com o ecossistema terrestre.** *Ecossistemas Costeiros e Monitoramento Ambiental da Antártica Marítima-Baía do Almirantado, Ilha Rei George.* Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, NEPUT, 1-6.

SHETYE, S., JENA, B., & MOHAN, R. (2017). **Dynamics of sea-ice biogeochemistry in the coastal Antarctica during transition from summer to winter.** *Geoscience Frontiers*, 8(3), 507-516.

STENNI, B., CURRAN, M. A., ABRAM, N. J., ORSI, A., GOURSAUD, S., MASSON-DELMOTTE, V. & FREZZOTTI, M. (2017). **Antarctic climate variability on regional and continental scales over the last 2000 years.** *Climate of the Past*, 13(11), 1609-1634.

STOCKER, T. F., QIN, D., PLATTNER, G.-K., TIGNOR, M., ALLEN, S. K., BOSCHUNG, J., ET AL. (2013). **Climate change 2013: The physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change.** Cambridge University Press, (pp. 1–1535)

SU, L., REN, J., SICRE, M. A., BAI, Y., JALALI, B., LI, Z., & CHEN, J. (2022). **HBIs and sterols in surface sediments across the East Siberian Sea: implications for palaeo sea-ice reconstructions.** *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 23(2), e2021GC009940.

TURNER, J., COLWELL, S. R., MARSHALL, G. J., LACHLAN-COPE, T. A., CARLETON, A. M., JONES, P. D., & IAGOVKINA, S. (2005). **Antarctic climate change during the last 50 years**. *International Journal of Climatology*, 25(3), 279-294.

TURNER, J., BARRAND, N. E., BRACEGIRDLE, T. J., CONVEY, P., HODGSON, D. A., JARVIS, M., & KLEPIKOV, A. (2014). **Antarctic climate change and the environment: an update**. *Polar Record*, 50(3), 237-259.

TORRES, I. C., INGLETT, P. W., BRENNER, M., KENNEY, W. F., & RAMESH REDDY, K. (2012). **Stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) values of sediment organic matter in subtropical lakes of different trophic status**. *Journal of Paleolimnology*, 47(4), 693-706.

UN. **Transforming our world: the 2030 Agend for Sustainable Development**. Document number A/RES/70/1 of the General Assembly of the United Nations, 2015.

VILLINSKI, J. C., HAYES, J. M., BRASSELL, S. C., RIGGERT, V. L., & DUNBAR, R. B. (2008). **Sedimentary sterols as biogeochemical indicators in the Southern Ocean**. *Organic Geochemistry*, 39(5), 567-588.

VOGEL, A. I., MENDHAM, J., DENNEY, R. C., BARNES, J. D., & THOMAS, M. (2002). **Análise química quantitativa**. 6ª edição. LTC.

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

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

VOLKMAN, J. (2003). **Sterols in microorganisms**. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 60(5), 495-506.

VOLKMAN, J. K. (2006). **Lipid markers for marine organic matter**. In *Marine organic matter: Biomarkers, isotopes and DNA* (pp. 27-70). Springer, Berlin, Heidelberg.

WASIŁOWSKA, A., TATUR, A., & RZEPECKI, M. (2022). **Massive diatom bloom initiated by high winter sea ice in Admiralty Bay (King George Island, South Shetlands) in relation to nutrient concentrations in the water column during the 2009/2010 summer.** *Journal of Marine Systems*, 226, 103667.

WALKER, T. R. (2005). **Vertical organic inputs and bio-availability of carbon in an Antarctic coastal sediment.** *Polish Polar Research*, 91-106.

WANG, R., WANG, J., LI, F., YANG, S., & TAN, L. (2016). **Vertical distribution and indications of lipids biomarkers in the sediment core from East China Sea.** *Continental Shelf Research*, 122, 43-50.

WISNIESKI, E., BÍCEGO, M. C., MONTONE, R. C., FIGUEIRA, R. C., CESCHIM, L. M., MAHIQUES, M. M., & MARTINS, C. C. (2014). **Characterization of sources and temporal variation in the organic matter input indicated by n-alkanols and sterols in sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica.** *Polar Biology*, 37(4), 483-496.

WISNIESKI, E., CESCHIM, L. M., & MARTINS, C. C. (2016). **Validation of an analytical method for geochemical organic markers determination in marine sediments.** *Quimica Nova*, 39, 1007-1014.

YUNKER, M. B., BELICKA, L. L., HARVEY, H. R., & MACDONALD, R. W. (2005). **Tracing the inputs and fate of marine and terrigenous organic matter in Arctic Ocean sediments: A multivariate analysis of lipid biomarkers.** *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 52(24-26), 3478-3508.