Marcos Yukio Yoshinaga

Origem e composição da matéria orgânica e a dinâmica da comunidade
microbiana em sedimentos superficiais de ecossistemas marinhos da costa
sudeste do Brasil

**Tese apresentada ao Instituto
Oceanográfico da Universidade de São
Paulo, como parte dos requisitos para
a obtenção do título de Doutor em
Ciências na área de Oceanografia
Biológica.**

**Orientador: Prof. Dr. Paulo Yukio
Gomes Sumida**

São Paulo

2006

Universidade de São Paulo
Instituto Oceanográfico

Origem e composição da matéria orgânica e a dinâmica da comunidade microbiana em
sedimentos superficiais de ecossistemas marinhos da costa Sudeste do Brasil

Marcos Yukio Yoshinaga

Tese apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte
dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências, área de Oceanografia
Biológica

Julgada em ____/____/____

Prof. Dr.

Conceito

Prof. Dr.

Conceito

Prof. Dr.

Conceito

Prof. Dr.

Conceito

Prof. Dr.

Conceito

Agradecimentos

Muitas pessoas estiveram envolvidas neste trabalho, portanto, eu faço questão de agradecer uma por uma, mesmo que por diferentes razões ou proporções, dedicando este documento a todas.

Meus sinceros agradecimentos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) que com muita competência e seriedade me forneceu incentivos financeiro e científico para que este trabalho fosse realizado com sucesso durante os 5 anos de pós-graduação no Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP). Com o apoio da FAPESP consegui visitar as Instituições de pesquisa nos Estados Unidos, principalmente o SCRIPPS Institution of Oceanography (SIO) em 2006, oportunidade em que esta Fundação financiou integralmente.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) devo meu obrigado pelos 3 meses de bolsa na transição entre o mestrado e o doutorado-direto.

Uma das etapas mais importantes do doutorado foi financiado na sua maior parte pela European Association of Organic Geochemistry (EAOG), e eu agradeço a esta Associação por ter proporcionado as visitas ao Skidaway Institute of Oceanography (SkIO) em 2005.

À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado-sanduíche que proporcionou a visita ao Chesapeake Biological Laboratory (CBL) em 2006.

À Fundação de Estudos e Pesquisas Aquáticas (FUNDESPA), Pró-Reitoria de pós-graduação da USP, UDEC (Universidad de Concepción)/UNESCO, que possibilitaram financeiramente análise de amostras, viagens a congresso e cursos no exterior, respectivamente.

À FINEP, ao CNPq/PRONEX, à FAPESP e ao Prof. Dr. Abílio Soares da Universidade Federal Fluminense, que colaboraram financiando as coletas de amostras da presente tese de doutorado, sou imensamente grato.

Entretanto, a agência de fomento mais importante durante muitos anos da minha vida que nunca poderia esquecer de agradecer é a minha família. Mãe, Pai e Ju, nossa!!! Fico quase sem palavras. Eu realmente espero que um dia eu possa constituir uma família tão sólida e maravilhosa como a nossa. Foram muitas situações, eventos, conselhos, conversas... que fizeram com que eu pudesse trabalhar tranquilo durante esta fase da vida. Eu sou eternamente grato e ficarei sempre imensamente feliz ao lado de vocês.

Dida você é parte fundamental na minha vida. Você acompanhou tudo desde meu primeiro ano da faculdade, tá certo que passamos esporádicos períodos separados, mas olha só... estamos juntos de novo!!!! Só tenho a dizer que possuo enorme admiração e amor por você. Alguns dos meus amigos diriam: Não sei como você agüenta esse cara!!! Obrigado anjo, pela paciência notável e companhia singular e incomparável. Fidelzinho também será incluso nos agradecimentos pela companhia fiel e muitos outros momentos felizes e Kara Kid você é demais.

Ao Laboratório de Dinâmica Bêntica, onde realizei todas as minhas conquistas científicas mais significativas. Em grande parte por motivação do Professor Paulo Sumida no início da minha carreira, o qual me incentivou, orientou e realmente me ajudou muito. Apesar das nossas divergências ideológicas, principalmente quando o assunto é futebol, fomos acima de tudo companheiros no que tange a ajuda mútua quando a situação exigia algo mais que a relação profissional. Cintia, Felipe, Luizinho, Gominha, Issterr, Paula, Léo, Mari, Ruth, Rafa, Maria Carolina, Camila e Andréia: pacientes e perfeitos companheiros de laboratório.

Ao IOUSP que ao longo desses anos proporcionou trabalho, amizade e muitas alegrias. Aos amigos Tomás, Maysa e Professor Gaeta que me ensinaram grande parte do que sei sobre métodos de coleta. Aos inúmeros funcionários do IOUSP que de forma sempre amigável me ajudaram muito nestes últimos anos: Dona Cida, Trine, Cidinha e Edna, Sandrinha, Valter, Manelão, Ricardão, um salve para o Luiz, Cabelo, Mineiro, Valtão e Serginho, Cícero, Piauí e o Jura, Manuel, Oziel, Seu Orlando e Caico do B/Pq *Velliger II*, à tripulação do N/Oc. *Prof. W. Besnard*, Seu Amaro, meninas da pós-graduação (Ana Paula e Silvana), o pessoal da biblioteca, às tias das Bases Norte e Sul do IOUSP, Dras. Ana Pires-Vanin e Áurea Ciotti pelas críticas no exame de qualificação do doutorado, Professores Belmiro e Joseph pelo apoio durante a elaboração dos cursos nas bases, Professor Ílson pelo contato mais interdisciplinar que realizei no IOUSP, Didi, Bertão e a turma da lanchonete, e a Professora Thaís pelo primeiro estágio no IOUSP. Fabiano e Alê; Evelyn e Mari; Cinthião; Ricardo, e aos mangue-boys; Rita, Michael, Fran, Kaya; a galera do Professor Phan; Denis, Professora Ceci, David, Camilo e Lelê; o pessoal do zoo, ictioplâncton e afins (em especial Nirtão e Bãrcio); ao pessoal da Oceanografia Biológica, Física, Geológica e Química com quem interagi durante os anos de IOUSP. Aos grandes amigos que compartilharam os momentos prazerosos dos cursos de extensão nas bases, principalmente os que participaram da inesquecível primeira aventura em Cananéia: Miguel Thompson, Cacá, Thaís, Ricardo, Cintia, Cris Galega, Gabi, Gominha, Maria Regina, Betinho, Fernanda, Ana Carolina; e depois vieram mais interessados em difundir a Oceanografia nas comunidades caiçaras.

Aos amigos Renato Neto e Marcelo Bernardes pela motivação durante a primeira investida no SkIO durante a análise de lipídios.

Meus amigos queridos demais. IOUSP: A todos, por favor, não esqueçam!!! Pablão, muchas gracias por todo, incluso las cervezas, enseñamientos políticos y conversas demasiadamente largas sobre casi todo pero por encima de todo sobre la ciencia. Naty, você pra mim sempre será um adereço do Negão, brincadeira, mas sinceramente eu fico feliz toda vez que te vejo por sua simpatia extremamente inocente e carinhosa. Cacá você não existe, amigona pra toda hora, incrível!!! Cintia valeu pelas várias conversas sobre o andamento e futuro do lab e das discussões intensas sobre os projetos de pesquisa que trabalhamos juntos, não acabou cabeça, é nós mesmo!!! Gominha você é o típico caipira gente fina, valeu pelas várias cervejas/conversas, pelo contrabando de Canarinhas, partidas de futebol (as quais sempre você foi o artilheiro e eu o pior em campo) e discussões sobre trabalho e vida. Frango e Paula valeu pelas marmous do almoço, os cafés e os cigarros que dividimos nas horas-chave do dia. DUDES FROM A LONG TIME: Mô, Flá, Andressa e Ti por todas as várias viagens inesquecíveis, finais de semanas, feriados, anos-novos, tudo e mais os fatos históricos que dividimos ao longo de várias etapas da minha vida e que espero sempre dividir com vocês. CHILL OUT PARTNERS: Junião pelos bate-volta, finais de semana, feriados, anos-novos e por estes quase 15 anos de surfe e intensa amizade; Felipe, Pacheco e Betinho pelo surfe durante o COLACMAR 2003 e outras fitas inesquecíveis; Portu e a galera de Osasco pelos fds de gala em Ubatuba. SÃO CARLENSES: aos meus irmãos Mário, Sono, Mateus e Paulinho e o resto da turma da UFSCar em especial Limão, Capilé e Magda.

I would also like to acknowledge some international friends that helped me a lot during my 1.5 years abroad. Much of the work I'm presenting in this PhD dissertation wouldn't be possible if I didn't meet Dr. Stuart Wakeham from the SkIO. I'm profoundly thankful for his invaluable responsibility and commitment in collaborating with my research project and plans. He was the first to introduce me to the organic geochemistry, teaching me (not that patiently!!!) all I know about lipid biomarkers analysis and data interpretation. Definitely, I'm in debt with you Stuart, and I couldn't refund your help with those cachaças I brought to you every time I arrived in Savannah, which means that I'll have to send you some more eventually. Dr. Chris Reddy set up and made possible my "hanging out" and fruitful visit to Woods Hole Oceanographic Institution in 2005. Dr. Lihini Aluwihare for the tremendous help provided in order to do the best for me since we met each other in 2004, culminating in a very successful 4 months visit to her lab at the SIO in the beginning of 2006. Lihini, you know you live in my heart, so thanks a lot for all the help, teaching, housing, talks and drinking, and

working. Dr. Marcelino Suzuki, which is not that international, but, thanks man for set up housing in Baltimore (thanks also to Sonja), dinners, beers, beach volleyball games, lots of advice science-wise and intense lab work during the visits to the CBL in 2005 and 2006. Dr. Rodger Harvey an extraordinary persona, whose effort to send me to CBL and teaching about organic stuff were crucial to my professional experience. If I were to nominate a mother in the USA this would have to be Joan Caruthers. Thanks for all the help, housing, dancing, ping-pong, dinners, lunch, gifts, and every single stuff we did together, which all will be packed in my heart for the rest of my life. I'm in debt also with people from the Institutions I visited since 2005 (the Savidge's, the Jahnke's, Mary, Alex, Annette, Bill Abler, Charles, Christel, Matt, Jeremy, Tina and the Kaneda's from SkIO, J-dog, Sean Silva and Bob Nelson from Woods Hole, Roman "de Jesus", Roberta, Ryan, Melissa and Andy "the King" from SIO, Mandy, Daohong, girls at Joan's building, Taeko, Laura and Angela from CBL), thanks for the hints lab-wise and life-wise, rides, parties and beers we had together. I made a lot of friends throughout the years I spent abroad, and I can't forget to mention two names here. Alejandro Bussandri, loco gracias por todo, desde la pieza que alquilaste para mi hasta los asados con mucha mojeba y cachaça con sus amigos en la playa de SCRIPPS. Travis, thanks for the rides and waves in California, and surely I'll never forget the friendship we developed.

Este documento também é dedicado *in memoriam* a duas pessoas do IOUSP que cheguei a conhecer, mas que não tive um contato muito grande. Mesmo assim fui capaz de perceber, pelas intensas conversas, que eram de fato pessoas admiráveis e especiais. Professor Matsuura e Grande Chico (o Leão Marinho Hermafrodita): vocês foram exemplos de que trabalho, seriedade e caráter marcam a vida de um ser humano digno.

ÍNDICE

Índice de Tabelas.....	iv
Índice de Figuras.....	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
1. <i>INTRODUÇÃO</i>	1
2. <i>RESPOSTAS BÊNTICAS A EVENTOS DE RESSURGÊNCIA NA COSTA SE DO BRASIL</i>	7
Abstract.....	7
Resumo.....	7
2.1. Introdução.....	8
2.2. Área de Estudo.....	9
2.3. Material e Métodos.....	10
2.3.1. <i>Amostragem e metodologia</i>	10
2.3.2. <i>Imagens SeaWiFS e anomalias de clorofila em superfície</i>	11
2.4. Resultados.....	13
2.4.1. <i>Variação temporal dos inventários de clorofila-a</i>	13
2.4.2. <i>Dinâmica da biomassa microbiana sedimentar</i>	14
2.5. Discussão.....	16
2.5.1. <i>Variações temporais e espaciais dos parâmetros sedimentares</i>	17
2.5.2. <i>Respostas bênticas a eventos de ressurgência</i>	18
3. <i>BIOMARCADORES LIPÍDICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO ECOSSITEMA DE RESSURGÊNCIA COSTEIRA DA COSTA SE DO BRASIL</i>	21
Abstract.....	21
Resumo.....	21
3.1. Introdução.....	22
3.2. Área de Estudo.....	24
3.3. Material e Métodos.....	26
3.3.1. <i>Amostragem e carbono orgânico total</i>	26
3.3.2. <i>Análise de lipídios</i>	26
3.3.3. <i>Análises Estatísticas</i>	28

3.4. Resultados e Discussão.....	28
3.4.1. <i>Classes lipídicas totais</i>	28
3.4.2. <i>Ácidos graxos</i>	29
3.4.3. <i>Álcoois</i>	33
3.4.4. <i>Esteróis</i>	33
3.4.5. <i>Diols, keto-ols e alquenonas</i>	34
3.4.6. <i>Análise de correlação</i>	35
3.4.7. <i>PCA</i>	38
3.4.8. <i>Origem da matéria orgânica em Cabo Frio</i>	40
3.4.9. <i>Fontes de matéria orgânica na quebra de plataforma e Ubatuba</i>	42
3.5. Considerações Finais.....	44
4. <i>CARACTERIZAÇÃO DE BIOMARCADORES LIPÍDICOS NOS SEDIMENTOS DA PLATAFORMA CONTINENTAL AO LARGO DE SANTOS E DE CABO FRIO</i>	48
Abstract.....	48
Resumo.....	48
4.1. Introdução.....	49
4.2. Área de Estudo.....	50
4.3. Métodos.....	51
4.4. Resultados e Discussão.....	53
4.4.1. <i>Classes lipídicas</i>	54
4.4.2. <i>Correlação entre os lipídios</i>	59
4.4.3. <i>Variações espaciais</i>	62
4.5. Considerações Finais.....	64
5. <i>A INFLUÊNCIA DAS FORÇANTES AMBIENTAIS SOBRE AS FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO ECOSISTEMA COSTEIRO DE UBATUBA</i>	67
Abstract.....	67
Resumo.....	67
5.1. Introdução.....	68
5.2. Metodologia.....	70
5.2.1. <i>Amostragem, parâmetros meteorológicos e granulometria</i>	70
5.2.2. <i>Análise de lipídios</i>	72

5.2.3. <i>Análise de componentes principais</i>	73
5.3. Resultados e Discussão.....	73
5.3.1. <i>Classes lipídicas totais</i>	75
5.3.2. <i>PCA</i>	82
5.3.3. <i>Aportes autóctone e alóctone</i>	83
5.3.4. <i>Controle das forçantes ambientais sobre a matéria orgânica</i>	87
6. <i>O AMBIENTE SEDIMENTAR DAS LAGOAS COSTEIRAS DE SAQUAREMA: FONTES DA MATÉRIA ORGÂNICA ATRAVÉS DA ANÁLISE DE BIOMARCADORES LIPÍDICOS</i>	90
Abstract.....	90
Resumo.....	90
6.1. Introdução.....	91
6.2. Área de Estudo.....	92
6.3. Metodologia.....	93
6.4. Resultados e Discussão.....	95
6.4.1. <i>Ácidos graxos</i>	96
6.4.2. <i>Álcoois</i>	98
6.4.3. <i>Esteróis</i>	98
6.4.4. <i>Diols, keto-ols e alquenonas</i>	102
6.4.5. <i>PCA</i>	102
6.4.6. <i>Principais fontes de matéria orgânica no sistema lagunar de Saquarema</i>	106
6.5. Conclusões.....	110
7. <i>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</i>	113
7.1. Hipóteses de Trabalho.....	113
7.1.1. <i>Há uma relação direta entre a qualidade do material sedimentar e o incremento em biomassa de microorganismos bênticos</i>	113
7.1.2. <i>A produtividade primária pelagial é o principal fator de controle sobre o aporte de MO para os sedimentos superficiais</i>	116
7.1.3. <i>A proximidade da costa é determinante no aporte de material de origem terrestre</i>	118
7.2. Comparação com trabalhos anteriores.....	119
7.3. O que fazer no futuro?.....	121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1.1. Localização e profundidade dos ecossistemas marinhos amostrados e os Capítulos que estudaram dados de ATP e biomarcadores lipídicos.....</i>	5
<i>Tabela 2.1. Estações amostradas durante o Projeto DEPROAS em Cabo Frio e Ubatuba.....</i>	12
<i>Tabela 3.1. Concentrações das principais classes lipídicas estudadas nas estações localizadas na plataforma continental e quebra da plataforma em Cabo Frio.....</i>	30
<i>Tabela 3.2. Concentrações das principais classes lipídicas estudadas nas estações localizadas na plataforma continental de Ubatuba.....</i>	32
<i>Tabela 3.3. Concentrações dos principais esteróis nos sedimentos estudados em Cabo Frio e Ubatuba.....</i>	35
<i>Tabela 3.4. Análise de correlação com 38 lipídios individuais ou grupo de compostos lipídicos.....</i>	36
<i>Tabela 3.5. Identificação dos biomarcadores lipídicos, quanto às suas principais fontes para a área de estudo.....</i>	44
<i>Tabela 4.1. Características da matéria orgânica sedimentar nas áreas de estudo avaliadas através da análise de lipídios.....</i>	56
<i>Tabela 4.2. Coeficientes de correlação de Pearson para os biomarcadores utilizados neste estudo.....</i>	61
<i>Tabela 5.1. Profundidade e características granulométricas das estações na Enseada da Fortaleza e Enseada de Ubatuba.....</i>	72
<i>Tabela 5.2. Concentrações de ácidos graxos, álcoois, diols, keto-ols e alquenonas em sedimentos superficiais da Enseada da Fortaleza.....</i>	77
<i>Tabela 5.3. Concentrações de ácidos graxos, álcoois, diols, keto-ols e alquenonas em sedimentos superficiais da Enseada de Ubatuba.....</i>	78
<i>Tabela 5.4. Concentrações e porcentagens dos principais esteróis em sedimentos costeiros de Ubatuba.....</i>	80
<i>Tabela 6.1. Concentrações de COT e ácidos graxos selecionados no sistema lagunar de Saquarema.....</i>	96
<i>Tabela 6.2. Concentrações dos principais lipídios neutros encontrados no sistema lagunar de Saquarema.....</i>	99
<i>Tabela 6.3. Resultados da análise PCA utilizando os mais importantes biomarcadores lipídicos dos sedimentos das lagoas de Saquarema.....</i>	104
<i>Tabela 7.1. Concentrações de COT, esteróis, razão entre os esteróis $27\Delta^5$ e $29\Delta^5$ e TARFA nos sedimentos da costa do Brasil.....</i>	120

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.1. Representação esquemática do ciclo global de carbono.....</i>	2
<i>Figura 2.1. Mapa mostrando as estações amostradas e áreas avaliadas pelo satélite SeaWiFS.....</i>	11
<i>Figura 2.2. Inventários de clorofila-a sedimentar e anomalia da clorofila em superfície para Cabo Frio durante 2001 e 2002.....</i>	14
<i>Figura 2.3. Inventários de clorofila-a sedimentar e anomalia da clorofila em superfície para Ubatuba durante 2001 e 2002.....</i>	15
<i>Figura 2.4. Inventários de biomassa microbiana bêntica e anomalia da clorofila em superfície para Cabo Frio durante 2001 e 2002.....</i>	16
<i>Figura 2.5. Inventários de biomassa microbiana bêntica e anomalia da clorofila em superfície para Ubatuba durante 2001 e 2002.....</i>	17
<i>Figura 2.6. Modelo hipotético da deposição de fitodetritos e a resposta das comunidades microbianas bênticas nos sedimentos de Cabo Frio.....</i>	19
<i>Figura 3.1. Localização das estações ao largo da margem continental de Cabo Frio e da plataforma continental de Ubatuba.....</i>	27
<i>Figura 3.2. Análise de componentes principais (PCA) para biomarcadores e estações oceanográficas.....</i>	39
<i>Figura 3.3. Concentrações de biomarcadores lipídicos (NS, ΣTerr, PP, Zoo, Bac) em sedimentos superficiais.....</i>	45
<i>Figura 4.1. Localização das estações amostradas na plataforma continental ao largo de Santos e Cabo Frio.....</i>	53
<i>Figura 4.2. Contribuição relativa de biomarcadores lipídicos (NS, ΣTerr, PP, PS, Bac) nos sedimentos das áreas investigadas.....</i>	63
<i>Figura 4.3: Concentrações de biomarcadores lipídicos (NS, ΣTerr, PP, PS, Bac) nos sedimentos investigados.....</i>	64
<i>Figura 5.1. Mapa da região costeira de Ubatuba mostrando as estações na Enseada da Fortaleza e Enseada de Ubatuba.....</i>	71
<i>Figura 5.2. Concentração absoluta das principais classes lipídicas encontradas durante o verão e inverno no litoral raso de Ubatuba.....</i>	74
<i>Figura 5.3. Análise de componentes principais realizada com os principais biomarcadores lipídicos e as estações do litoral raso de Ubatuba.....</i>	83
<i>Figura 5.4. Contribuição relativa das fontes principais (ΣTerr, ΣZoo&Fito e ΣBac) de MO nos sedimentos de Ubatuba.....</i>	86
<i>Figura 6.1. O sistema lagunar de Saquarema.....</i>	93
<i>Figura 6.2. Contribuição relativa das classes de ácidos graxos nos sedimentos superficiais das lagoas de Saquarema.....</i>	97
<i>Figura 6.3. Contribuição relativa dos lipídios neutros principais nos sedimentos superficiais nas lagoas de Saquarema.....</i>	101
<i>Figura 6.4. Análise PCA de biomarcadores lipídicos no ambiente sedimentar de Saquarema.....</i>	103

<i>Figura 6.5. Contribuição relativa dos biomarcadores lipídicos em quatro classes principais (Bac, Inv&Zoo, ΣPP e ΣTerr) nos sedimentos superficiais do sistema lagunar de Saquarema.....</i>	108
<i>Figura 7.1. Distribuição de marcadores microbianos (ATP e BRANCH) e contribuições relativas de lipídios (bactérias, PUFA e refratário) nos sedimentos da margem continental de Cabo Frio, plataforma continental de Ubatuba, litoral raso de Ubatuba e lagoas de Saquarema.....</i>	115
<i>Figura 7.2. Concentrações de marcadores (ΣPP e ΣTerr) normalizadas por COT nos diferentes ecossistemas estudados.....</i>	117

Resumo

A ciclagem de matéria orgânica (MO) no ambiente marinho é um processo-chave para o ciclo global de carbono. Os sedimentos costeiros são de suma importância para a ciclagem de carbono pois atuam como receptores de grandes quantidades de MO alóctone (i.e. terrestre) e autóctone (i.e. marinho). A miríade dos componentes orgânicos e suas diferentes características dificultam o entendimento das fontes de MO em ambientes costeiros. Este trabalho visou entender a origem e a composição da MO (através de biomarcadores lipídicos) e a dinâmica da comunidade microbiana (método ATP) em sedimentos superficiais de diferentes ecossistemas marinhos da costa sudeste do Brasil: (i) margem continental de Cabo Frio; (ii) sistema lagunar de Saquarema; (iii) áreas costeiras e a plataforma continental de Ubatuba; (iv) e a plataforma adjacente ao estuário de Santos. Os resultados apontaram uma origem predominantemente autóctone para a MO nestes sistemas, com contribuição terrestre reduzida e limitada à áreas próximas à costa. Processos oceanográficos e forçantes ambientais são cruciais para a composição da MO sedimentar e são discutidas para cada um dos ecossistemas estudados.

Palavras-chave: Ciclo do carbono no ambiente marinho; fontes da matéria orgânica sedimentar; biomarcadores lipídicos; comunidade microbiana bêntica; costa sudeste do Brasil.

ORIGIN AND COMPOSITION OF THE ORGANIC MATTER AND THE MICROBIAL DYNAMICS IN
SURFACE SEDIMENTS OF MARINE ECOSYSTEMS FROM THE SE BRAZILIAN COAST

Abstract

The cycling of the organic matter (OM) in the marine environment is a key process in the global carbon cycle. Coastal sediments are important to the global carbon cycle, since they receive large inputs from both marine and terrestrial OM. The myriad of organic compounds and their spectrum of reactivity complicate the understanding of OM sources in coastal environments. In this work, we aimed to access the origin and composition of the OM (through lipid biomarkers) and the microbial dynamics (ATP method) in surface sediments of diverse marine ecosystems from the SE Brazilian coast: (i) the continental margin off Cabo Frio; (ii) the lagoonal system of Saquarema; (iii) coastal and shelf areas from Ubatuba; and (iv) the continental shelf adjacent to Santos estuary. The results showed a dominance of autochthonous OM, with a minor fraction of the OM derived from terrestrial sources and restricted to areas close to the coast. Oceanographic processes and environmental forces are crucial to the composition of sedimentary OM and are discussed for each of those ecosystems.

Key-words: Carbon cycling in marine environments; sources of sedimentary organic matter; lipid biomarkers; benthic microbial community; SE Brazilian coast.

CAPÍTULO 1

Introdução

O ciclo de carbono é um processo-chave para o planeta (Figura 1.1). É importante ressaltar que a grande maioria do carbono orgânico encontra-se preservada em rochas sedimentares e não participa ativamente do ciclo global (Berner, 1982; Hedges & Keil, 1995). O oceano tem papel vital para os processos de ciclagem da fração ativa, a qual representa 0.1% da reserva global de carbono orgânico (Harvey, 2006).

Os sistemas oceânicos são praticamente equivalentes aos sistemas terrestres em relação à magnitude da produção de carbono orgânico novo (i.e. produção autotrófica) para a biosfera, contribuindo com 44-50 Pg/ano (Behrenfeld & Falkowski, 1997). As fontes de matéria orgânica nos oceanos são diversas e dependentes da intensidade da produção autóctone (i.e. fitoplâncton) e da proximidade e magnitude dos aportes alóctones derivados de rios, erosão costeira e deposição atmosférica (Hedges, 1992; Hedges & Keil, 1995). Apesar do carbono orgânico representar um produto da síntese biológica (i.e. microalgas e plantas superiores), suas fontes são geralmente analisadas sob a dicotomia: terrestre e marinha. Embora a produção autotrófica marinha seja a mais importante fonte de matéria orgânica nos oceanos, o material terrestre carregado pelos rios em direção ao ambiente marinho é significativo (0.4 Pg/ano, Hedges et al., 1997) e tem recebido grande interesse frente as modificações dos sistemas costeiros pelo homem e o aumento do nível do mar (Harvey, 2006).

O aporte das fontes autóctones e alóctones de carbono orgânico é altamente variável nas diferentes províncias oceânicas, variando de sistemas que recebem uma grande influência de material continental via descarga de rios e processos de erosão, como o Ártico (e.g. Belicka et al., 2004), a sistemas onde predomina o material derivado da produção marinha, como nas áreas de ressurgência da costa peruana (e.g. Volkman et al., 1987).

A maior parte da matéria orgânica produzida na zona eufótica pelo fitoplâncton não atinge os sedimentos superficiais, pois é reciclada na coluna de água. Uma parcela significativa do carbono fixado em águas superficiais (10-50%) é consumida pelo bacterioplâncton e remineralizada através da alça microbiana (Azam et al., 1983). Uma vez depositada nos sedimentos superficiais, a grande maioria da matéria orgânica é degradada por microorganismos na interface sedimento-água, durante o processo conhecido por diagênese recente (Henrichs, 1992). Esta interface é uma zona extremamente dinâmica, onde processos

mediados principalmente por bactérias oxidam a matéria orgânica de volta a CO₂, nutrientes (e.g. amônia) e água. Além disso, organismos bênticos metazoários (e.g. macrofauna) consomem a matéria orgânica e influenciam, através da bioturbação, nos processos de troca entre as frações orgânica e inorgânica nos sedimentos (Aller & Aller, 1998). Portanto, os sedimentos aquáticos funcionam como um reator ativo da matéria orgânica que é produzida e transportada da coluna de água em direção ao assoalho oceânico (Engel & Macko, 1993).

Os sedimentos costeiros são importantes globalmente, pois atuam como receptores de grandes quantidades de material orgânico alóctone e autóctone, sendo responsáveis por cerca de 90% do enterramento de carbono no oceano global (Berner, 1982; Hedges & Keil, 1995). O balanço entre processos de remineralização, preservação e intemperismo de rochas sedimentares envolvem e conectam, invariavelmente, os ciclos globais de carbono, oxigênio e enxofre (Hedges & Keil, 1995; Figura 1.1).

Estas implicações globais conduzem à necessidade de compreensão dos processos biogeoquímicos que determinam a quantidade e as características da matéria orgânica que é produzida, depositada, degradada e/ou preservada nos sedimentos costeiros marinhos.

Figura 1.1. Representação esquemática do ciclo global de carbono (modificada de Hedges, 1992). COD = Carbono Orgânico Dissolvido.

Embora os mecanismos de degradação e preservação do material orgânico de origem terrestre e marinha não estejam completamente compreendidos, vários fatores têm sido propostos, dos quais destacam-se a produtividade primária, taxas de sedimentação, fontes de matéria orgânica, características moleculares e preservação seletiva de moléculas refratárias,

adsorção de material orgânico em matrizes minerais, efeitos de bioturbação, oscilação da camada redox, dinâmica da comunidade microbiana (Henrichs, 1992; Hedges & Keil, 1995; Wakeham & Canuel, 2006) e tempo de exposição ao oxigênio (Hartnett et al., 1998). O presente estudo focou na determinação da miríade de componentes orgânicos presentes nos sedimentos marinhos e dos diferentes potenciais de preservação (i.e. diferentes fontes e níveis de reatividade) que dificultam o entendimento da origem da matéria orgânica em ambientes costeiros (Cowie & Hedges, 1994).

De modo geral, compostos orgânicos solúveis em água (*i.e.* fração altamente lábil, como DNA, açúcares e aminoácidos) possuem um baixo potencial de preservação, pois disparam as primeiras reações dos processos de diagênese recente, sendo rapidamente degradados (Wakeham et al., 1997a). Em contraste, compostos resistentes à hidrólise (*e.g.* hidrocarbonetos de cadeias longas de carbono, esteróis, alquenonas e lignina) são seletivamente preservados nos registros sedimentares (Henrichs, 1992; Rullkötter, 2000). Alquenonas, por exemplo, particularmente derivadas de cocolitoforídeos, são frequentemente utilizadas em reconstruções paleo-oceanográficas (Meyers, 1997). Portanto, a caracterização e a compreensão dos processos envolvidos no aporte da matéria orgânica nos sedimentos superficiais podem revelar os mecanismos fundamentais que controlam a remineralização e a preservação da matéria orgânica nos depósitos sedimentares oceânicos.

O presente trabalho visou entender as variações espaciais e temporais no aporte de matéria orgânica e a utilização desta por microorganismos bênticos nos sedimentos superficiais de diferentes ecossistemas marinhos da costa sudeste do Brasil (Tabela 1.1). O objetivo final proposto é poder inferir sobre processos oceanográficos que atuam em diversos ambientes marinhos e suas implicações sobre a origem e composição da matéria orgânica sedimentar na região sudeste brasileira, desenvolvendo assim uma gama de dados-base para pesquisas futuras.

Este documento contém os trabalhos iniciais do mestrado que combinaram a análise da biomassa microbiana e a variação no aporte de material orgânico lábil na plataforma continental SE brasileira com a biomassa fitoplancônica em águas superficiais estimadas através de imagens da cor do oceano (Capítulo 2, Tabela 1.1). As respostas dos microorganismos bênticos foram avaliadas pelo método do ATP e a qualidade e quantidade da matéria orgânica lábil foi examinada através da quantificação da clorofila-*a*.

Entretanto, apesar da clorofila-*a* ser um indicador confiável do aporte de material fresco proveniente de organismos fotossintetizantes, este composto não propicia informações precisas sobre a origem da matéria orgânica sedimentar. Para solucionar este entrave, análises

de biomarcadores lipídicos foram empregadas com o objetivo de caracterizar a composição da matéria orgânica sedimentar. A vantagem de se trabalhar com lipídios é sua relativa estabilidade nos ambientes aquáticos se comparados aos outros componentes da matéria orgânica (e.g. Wakeham et al. 1997a). Outro fator fundamental é a diversidade estrutural dos lipídios que permite atribuir moléculas específicas a fontes específicas da matéria orgânica (e.g. fitoplâncton, zooplâncton e plantas vasculares) (Parrish et al., 2000; Volkman, 2006). É importante ressaltar que o entendimento da origem da matéria orgânica é relevante não somente sob o ponto de vista geoquímico (e.g. ciclagem do carbono orgânico), como também sob o ponto de vista biológico (i.e. qualidade do material orgânico disponível às comunidades bênticas).

Trabalhos que visaram estabelecer as fontes de matéria orgânica através da análise de lipídios são escassos em sedimentos marinhos brasileiros. Mater et al. (2004), Carreira et al. (2002) e Zink et al. (2004) realizaram estudos em sistemas costeiros da costa brasileira, respectivamente em manguezais da Ilha de Santa Catarina, na Baía de Guanabara e em um conjunto de lagunas na região de Macaé (RJ). Fernandes et al. (1999) descreveram as fontes da matéria orgânica sedimentar da plataforma continental adjacente à foz do Rio Amazonas utilizando álcoois e esteróis, além de estudos similares que foram desenvolvidos na mesma região durante a década de 90 pelo Projeto Ocean Drilling (e.g. Hinrichs & Rullkötter, 1997). Exceto tais trabalhos, nenhuma contribuição científica significativa foi realizada em ambientes marinhos do país a respeito da origem da matéria orgânica sedimentar através de técnicas moleculares, especialmente na costa SE do Brasil.

A margem continental ao largo de Cabo Frio, áreas costeiras e de plataforma continental ao largo de Ubatuba, sistema lagunar de Saquarema e a plataforma continental adjacente ao estuário de Santos representam sistemas diferenciados da costa SE brasileira (Tabela 1.1). As características e a composição da matéria orgânica nos sedimentos superficiais destes locais foram estudadas (Capítulos 3, 4, 5 e 6).

O ecossistema de Cabo Frio representa a principal área de ressurgência do país, onde a alta produtividade planctônica faz com que o potencial pesqueiro da região seja maior do que em outras áreas da costa brasileira (Matsuura, 1986; Valentin, 1994). As bordas leste dos oceanos tropicais apresentam as maiores zonas de ressurgência costeira do planeta e este tipo de evento é incomum nas bordas oeste dos oceanos (Barber & Smith, 1981). Contudo, a região de Cabo Frio (RJ) apresenta uma ressurgência efêmera e marcadamente sazonal regida pelo padrão de ventos da região (Miranda, 1982; Valentin *et al.*, 1987; Valentin, 1994). Em outros locais da plataforma continental sudeste brasileira, como em Ubatuba e Santos, a

advecção de águas profundas na zona eufótica, quando ocorre, é apenas subsuperficial e a inferioridade acentuada da biomassa fitoplantônica nestes locais em relação à Cabo Frio é notável (Gonzalez-Rodriguez et al., 1992; Aidar et al., 1993). Os estudos da presente tese que visaram comparar o aporte de matéria orgânica em sedimentos da região de Cabo Frio com as demais porções da plataforma continental SE do Brasil encontram-se nos Capítulos 3 e 4.

Além disso, pretendeu-se descrever e comparar os processos de deposição e as fontes de matéria orgânica em regiões próximas à costa com aqueles ocorrendo na plataforma continental adjacente. A região costeira de Ubatuba foi investigada (Capítulo 5) porque é um local relativamente bem estudado no aspecto biológico (e.g. Pires-Vanin & Matsuura, 1993; Aidar et al., 1993; Gaeta et al., 1995) e constitui um importante e interessante local de deposição de material orgânico devido à proximidade da Mata Atlântica, crescente exploração imobiliária local (*i.e.* esgotos) e o forte regime de chuvas. O sistema lagunar de Saquarema faz parte de um conjunto de lagunas costeiras presentes na região norte do Estado do Rio de Janeiro (Wasserman, 2000) e comparado com os outros sistemas estudados apresenta características singulares quanto a origem da matéria orgânica sedimentar (Capítulo 6). Este local possui um aporte elevado de nutrientes (natural e antropogênico, como, por exemplo, a descarga fluvial, despejo de esgoto e a troca de água realizada nas enchentes e vazantes das marés) que é refletido na alta produção biológica do sistema (Knoppers et al., 1991; Carmouze et al., 1991).

Tabela 1.1. Localização e profundidade dos ecossistemas marinhos amostrados e os Capítulos que estudaram dados de ATP e biomarcadores lipídicos.

	Áreas de plataforma			Áreas costeiras	
	Cabo Frio	Ubatuba	Santos	Litoral raso de Ubatuba	Sistema Lagunar de Saquarema
Latitude/Longitude	23°S-42°W	23°S-45°W	24°S-46°W	23°S-45°W	23°S-42,5°W
Profundidade (m)	40-500	40&100	20-100	5-18	1,5
ATP	Capítulo 2	Capítulo 2	n.d.	Capítulo 7*	Capítulo 7**
Biomarcadores	Capítulos 3 e 4	Capítulo 3	Capítulo 4	Capítulo 5	Capítulo 6

*dados do projeto *Indicadores moleculares da qualidade da matéria orgânica em sedimentos costeiros: diagênese recente e influência no sistema bêntico*; **dados retirados de Paixão (2005). n.d.= não há dados.

Ao final deste documento (Capítulo 7), espera-se responder as seguintes hipóteses de trabalho:

- 1. Há uma relação direta entre a qualidade do material sedimentar e o incremento em biomassa de microorganismos bênticos;*
- 2. A produtividade primária pelagial é o principal fator de controle sobre o aporte de MO nos sedimentos superficiais;*

3. A proximidade da costa é determinante no aporte de material de origem terrestre.

Adicionalmente pretendeu-se comparar os resultados obtidos com trabalhos pretéritos que utilizaram técnicas elementares, isotópicas e moleculares para determinação das fontes da matéria orgânica sedimentar em ambientes marinhos do Brasil (Matsuura & Wada, 1994; Mahiques, 1995; Fernandes et al., 1999; Carreira et al., 2002; Burone et al., 2003; Mahiques et al., 2004; Mater et al. 2004; Zink et al., 2004; Corbisier et al., 2006; Muniz et al., 2006), com o intuito de fortalecer o entendimento sobre a origem e composição da matéria orgânica em sedimentos superficiais da costa SE do país.

CAPÍTULO 2

Respostas bênticas a eventos de ressurgência da costa SE do Brasil

Este trabalho foi publicado no *Jornal Marine Ecology Progress Series* vol. 291: 35-42, 2005.

Abstract

The main aim of the present study was to evaluate and compare temporal responses of the benthos in two continental shelf areas (Cabo Frio and Ubatuba) off the SE Brazilian coast. In Cabo Frio (23°S-42°W), the western boundary coastal upwelling of the South Atlantic Central Water (SACW) enhances primary productivity potentially increasing food supply to the benthic communities via sinking of particulate organic carbon (POC). In contrast, POC fluxes in Ubatuba (23°S-45°W) are expected to be comparatively lower because SACW remains in subsurface. We analyzed the temporal and spatial input of phytodetritus (concentration of chlorophyll-a in sediments) and the benthic microbial biomass (estimated by ATP-based carbon content in sediments). Median surface chlorophyll concentration was computed for all daily available SeaWiFS images (from 2001 and 2002) to follow chlorophyll-a inputs. All parameters used to investigate benthic responses in the study areas showed consistently higher values in Cabo Frio than Ubatuba. The results showed that benthic response to upwelling may last months fueling the microbial communities in the Cabo Frio region.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar e comparar as respostas temporais do bentos em duas áreas de plataforma continental (Cabo Frio e Ubatuba) da costa sudeste do Brasil. Em Cabo Frio (23°S-42°W), a ressurgência costeira de borda oeste da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) aumenta a produtividade primária, elevando assim o suprimento alimentar das comunidades bênticas via sedimentação de material orgânico particulado (MOP). Em contraste, podem ser esperados fluxos de MOP inferiores em Ubatuba (23°S-45°W), pois a ACAS não aflora em superfície. Foram realizadas análises temporais do aporte de fitodetrítos (concentração de clorofila-a sedimentar) e da biomassa microbiana bêntica (estimada através do método ATP-carbono). Médias anuais da concentração de clorofila em águas superficiais foram registradas diariamente por imagens do satélite SeaWiFS (de 2001 a 2002) para acompanhar-se o aporte de matéria orgânica nos sedimentos. Todos os parâmetros para

investigação das respostas bêmicas utilizados neste estudo mostraram consistentemente valores mais elevados em Cabo Frio do que em Ubatuba. Os resultados demonstraram que o aporte de fitodetritos na região de Cabo Frio pode sustentar as comunidades microbianas por meses nos sedimentos.

2.1. INTRODUÇÃO

O aporte de material orgânico no assoalho marinho depende grandemente da produção biológica na zona eufótica e da intensidade com a qual agregados de células fitoplancctônicas e pelotas fecais atingem com sucesso o fundo. Em média, 25-50% da produtividade primária atinge os sedimentos em áreas costeiras, enquanto apenas 1% no mar profundo (Suess, 1980). O afundamento de carbono orgânico particulado (COP) está sujeito a variações sazonais devido ao ciclo anual de produtividade do fitoplâncton (Pfannkuche et al. 2000). Como consequência disto, a exportação de aporte de COP pode ser episódico no sistema bêmico. Estes pulsos de material orgânica chegando nos sedimentos possuem papel fundamental para a atividade e estrutura das comunidades bêmicas influenciando na abundância (ver Gooday & Turley, 1990), biomassa (Duineveld et al., 2000; Brown et al., 2001) e ciclos sazonais de reprodução, crescimento e recrutamento de invertebrados (Tyler, 1988; Sumida et al., 2000). Os processos biogeoquímicos dos sedimentos transformam o material depositado e reciclam parte destes, tornando-os disponíveis na coluna de água (e.g. nutrientes), e como consequência, um acoplamento bento-pelágico é caracterizado (Graf, 1992; Soetaert et al., 2000).

Nas últimas duas décadas, os estudos têm focado na variabilidade temporal do acoplamento entre os processos bêmicos e de coluna de água. Estes trabalhos reportam a rápida reação da comunidade microbiana bêmica em resposta à entrada de carbono orgânico no sistema (Soltwedel, 1997). As respostas de organismos unicelulares tendem a refletir as condições prevalentes (i.e. estado atual da matéria orgânica) do que a disponibilidade de alimento a longo prazo (Lavaleye et al. 2002). Entretanto, esta tendência não parece ser verdadeira para os organismos metazoários (e.g. Gooday & Turley, 1990; Graf, 1992). A investigação dos processos de acoplamento bento-pelágico através de uma perspectiva bêmica representa uma das ferramentas para o entendimento do fluxo de carbono e ciclos biogeoquímicos nos oceanos.

Este estudo faz parte do projeto *Dinâmica do Ecossistema de Plataforma da Região Oeste do Atlântico Sul* (DEPROAS), o qual visou investigar a influência da Água Central do Atlântico Sul, fria e rica em nutrientes, no ecossistema marinho. O presente estudo comparou

as respostas bêmicas em Cabo Frio, onde, sazonalmente, eventos de ressurgência costeira da ACAS são observados durante os meses de verão (Miranda 1982, Matsuura 1986), com Ubatuba, onde a ACAS é encontrada em sub-superfície (~10 m) durante o verão (Castro-Filho et al. 1987). O padrão de circulação de massas de água na costa SE brasileira parece governar a peculiar produtividade biológica dessa região.

Em Cabo Frio, a biomassa fitoplanctônica varia entre 5,0-12,0 mg clorofila-a m⁻³ durante os meses de verão (Gonzalez-Rodriguez, 1991), com estimativas extremas atingindo 25,5 mg clorofila-a m⁻³ (Moser & Ganesella-Galvão, 1997). Estas últimas comparáveis com valores encontrados na Antártica (25,0-35,0 mg clorofila-a m⁻³), onde a produtividade primária é concentrada em apenas um período do ano (Karl et al., 1996). Em Ubatuba, em contraste, a média da biomassa fitoplanctônica é inferior (0,67-2,77 mg clorofila-a m⁻³), mesmo com o aumento da produtividade do fitoplâncton no verão (Aidar et al. 1993).

O aumento da produção primária parece influenciar padrões no ciclo de vida dos organismos bêmicos. Ventura et al. (1997) reportaram fortes correlações entre o ciclo gametogênico da estrela-do-mar *Astropecten brasiliensis* e a intrusão da ACAS em Cabo Frio. Estes resultados refletem a influência da ACAS promovendo o aumento da produção biológica no sistema pelágico (Valentin et al., 1987; Silveira et al. 2000), e a subsequente transferência do material às comunidade bêmicas.

O objetivo do estudo apresentado neste Capítulo foi acessar a resposta dos microorganismos bêmicos (estimada através da quantificação do ATP sedimentar) às variações espaço-temporal da deposição de fitodetritos (concentração de clorofila-a nos sedimentos) como marcador da matéria orgânica lábil (Graf, 1989; Sun et al., 1991; Boon & Duineveld, 1998; Danovaro et al., 1999; Pfannkuche et al., 2000) em áreas de produtividade primária contrastantes.

2.2. ÁREA DE ESTUDO: A PLATAFORMA CONTINENTAL SE DO BRASIL

A Costa SE do Brasil (CSEB, 23°S a 28°S) é influenciada por três massas de água principais: A Água Tropical (AT, T>20° e S>36,40), a ACAS (T<20°C e S<36,40) e a Água Costeira (AC, água de baixa salinidade resultante da diluição de águas oceânica por descarga fluvial de rios de pequeno e médio porte ao longo da CSEB) (Campos et al., 1996; Campos et al., 2000; Silveira et al., 2000). De acordo com Castro & Miranda (1998) a intrusão da ACAS na CSEB é relacionada com meandros e vórtices da Corrente do Brasil (CB, composta pela interação entre AT e ACAS). Ao largo de Cabo Frio (23°S-42°W), Estado do Rio de Janeiro, a CSEB é caracterizada pela relativamente estreita plataforma (~50 km) com uma abrupta

mudança na direção da linha de costa (de NE-SW na porção Norte para E-W ao sul). Sob influência de ventos N-NE, as águas superficiais movem-se ao largo (via transporte de Ekman) resultando na ressurgência da ACAS, evento mais freqüente durante o verão (Silveira et al., 2000). A ressurgência costeira é inibida quando frentes frias vindas do Sul (ventos do quadrante S-SW) atingem a área (Valentin et al., 1987). Apesar da natureza sazonal, os eventos de ressurgência costeira não são restritos aos meses de verão (Matsuura, 1986), podendo ser ativados quando condições de ventos favoráveis se instalam na região.

Ao largo de Ubatuba (24°S-45°W), Estado de São Paulo, a extensão da plataforma é muito maior atingindo aproximadamente 120 km. Uma forte termoclina de verão (20 a 50 m de profundidade) é formada pela intrusão da ACAS abaixo da AC. Durante o inverno, a ACAS retorna a profundidades de quebra de plataforma e talude (Castro-Filho et al., 1987).

2.3. MATERIAL E MÉTODOS

2.3.1. Amostragem e metodologia para estimativas de clorofila-a e biomassa microbiana

As amostragens foram conduzidas durante a etapa Bentos do projeto DEPROAS em julho de 2001, fevereiro de 2002 e setembro de 2002 a bordo do *N/Oc. Prof. W. Besnard* (Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo) (Tabela 2.1). As amostragens foram realizadas utilizando-se um “box-corer” (0,09 m² de área, 45 L volume total) em profundidades de 40 e 100 m na plataforma ao largo de Ubatuba (estações UB40 e UB100, respectivamente) e a 40, 100, 250 e 500 m em Cabo Frio (estações CF40, CF100, CF250 e CF500, respectivamente) (Figura 2.1). As amostragem em estações profundas (>250 m) não foram realizadas no verão de 2002 devido à problemas técnicos. Após a coleta de sedimentos cada “box-corer” foi sub-amostrado com um tubo de acrílico de 10 cm de diâmetro. Os tubos foram em seguida fatiados em intervalos verticais (0-1, 1-2, 2-3, 3-4, 4-6, 6-8 e 8-10 cm) para análises de clorofila-a (chl-a), ATP e granulometria.

Amostras para chl-a sedimentar foram congeladas a bordo em -20°C e as concentrações estimadas em laboratório usando um espectrofotômetro (absorbâncias medidas em 430 e 665 nm) (Plante-Cuny, 1978), após extração com acetona 100%. Seis réplicas de amostras para cada horizonte sedimentar foram submetidas a extração de ATP a bordo usando H₃PO₄ e imediatamente congeladas em -20°C para análises subseqüentes. A biomassa microbiana foi estimada pela quantificação da Adenosina 5' Trifosfato (ATP) como descrito em Karl (1993) (ver também Karl & Dobbs, 1998) e convertidas a biomassa de carbono usando a razão constante de Carbono:ATP/250:1 (Karl, 1980). A granulometria foi analisada utilizando-se o

aparelho Malvern Laser Diffraction Analyzer. Análises estatísticas foram testadas pelo método não paramétrico de Kruskal-Wallis.

Figura 2.1. Mapa mostrando as estações amostradas na costa sudeste brasileira. Os quadrados pontilhados representam áreas onde a média dos valores de clorofila foram obtidas através dos dados do satélite SeaWiFS. UB40 e UB100 = estações ao largo de Ubatuba a 40 e 100 m de profundidade, respectivamente; CF40, CF100, CF250 e CF500 = estações ao largo de Cabo Frio a 40, 100, 250 e 500 m de profundidade, respectivamente.

2.3.2. Imagens da superfície do oceano do satélite SeaWiFS e anomalias da clorofila

Foram utilizados dois anos de imagens diárias do satélite SeaWiFS que estimam a concentração de chl-a em águas superficiais. Duas áreas foram escolhidas na região estudada (Figura 2.1), em Ubatuba (Latitudes entre 23°30' e 24°30' S e Longitudes entre 44°12' e 45°12' W) e Cabo Frio (Latitudes entre 23°00' e 24°00' S e Longitudes entre 41°30' e 44°00' W). A idéia para estimar-se um valor médio de concentração de chl-a dentro do período de dois anos em cada uma das duas áreas escolhidas foi obter uma série temporal de “anomalias”. Este procedimento foi realizado com o intuito de verificar a variabilidade dos aportes de chl-a ao invés de estimar valores absolutos, de modo que as distintas peculiaridades das regiões, que incluem as diferentes profundidades, processos oceanográficos e valores “background” de

concentrações de clorofila. É importante ressaltar que usando a presente aproximação este estudo assume que a variabilidade nas concentrações de clorofila em águas superficiais co-varia com os valores integrados de clorofila na coluna de água.

Tabela 2.1. Estações amostradas durante o Projeto DEPROAS em Cabo Frio e Ubatuba (inverno/2001, verão/2002 e primavera/2002).

Cruzeiro	Estação	Número de “Box-Corers”	Profundidade (m)	Latitude (S), Longitude (W)
Cabo Frio – inverno/2001	CF 40	1	37	22° 58,43', 42° 03,34'
	CF 40	1	37	22° 58,43', 42° 03,34'
	CF 100	1	102	23° 04,50', 42° 00,90'
	CF 100	2	103	23° 00,50', 42° 00,90'
	CF 250	2	247	23° 46,10', 41° 42,70'
	CF 500	1	470	23° 48,80', 41° 41,30'
Ubatuba – inverno/2001	UB 100	2	110	24° 20,00', 44° 51,60'
	UB 40	2	37	23° 42,30', 45° 01,60'
Ubatuba – verão/2002	UB 40	2	37	23° 42,30', 45° 01,60'
	UB 100	2	103	24° 20,00', 44° 51,60'
Cabo Frio – verão/2002	CF 40	2	35	22° 58,56', 42° 03,19'
	CF 100	2	103	23° 04,05', 42° 00,90'
	CF 250	0	235	Perda do “box-corer”
Ubatuba – primavera/2002	UB 40	2	36	23° 42,30', 45° 01,60'
	UB 100	2	100	24° 20,00', 44° 51,60'
Cabo Frio – primavera/2002	CF 40	2	40	22°58,50', 42°03,20'
	CF 100	2	100	23° 04,50', 42° 00,90'
	CF 250	3	235	23° 46,10', 41° 42,70'
	CF 500	2	500	23° 48,80', 41° 41,30'

Os mapas de concentração de chl-a em águas superficiais foram estimados seguindo os procedimentos: imagens diárias HRPT SeaWiFS (1 km de resolução em nadir) foram obtidos da NASA no Nível 1A da DAAC (Distributed Active Archive Center); informações meteorológicas diárias obtidas na DAAC foram usadas para transformar dados de imagens no Nível 1A para o Nível 2, quando a concentração de chl-a superficial foi estimada usando o algoritmo global oc2 algoritmo versão 4. Valores estimados usando este algoritmo correlacionam-se bem com os dados obtidos *in situ* (Ciotti et al., dados não publicados). Concentrações de chl-a menores que 0,01 ou maiores que 32,0 mg m⁻³ foram excluídas

porque o limite superior do algoritmo oc2 de $64,0 \text{ mg m}^{-3}$ não reflete as condições encontradas na área de estudo (Gonzalez-Rodriguez, 1991; Moser & Giancesella-Galvão, 1997). Os produtos dessa estimativa foram mapeados em uma projeção cilíndrica e os valores para as duas áreas (Cabo Frio e Ubatuba) isolados. Dentro de cada área, sub-regiões foram separadamente analisadas, dependendo da profundidade local (de 5 a 200 m). A média de concentração de chl-a em superfície foi computada para todas as imagens diárias disponíveis onde a área de cobertura fora maior que 50%. Um valor médio “global” para cada sub-área foi produzido com dados de 2001 e 2002 e foi usado para estimar a série temporal das “anomalias” (valores acima ou abaixo da média anual) de chl-a na superfície do oceano.

2.4. RESULTADOS

2.4.1. Variação temporal dos inventários de clorofila-a

Os inventários de chl-a para os primeiros 10 cm da coluna sedimentar variaram entre 0,8 a $10,2 \text{ mg g}^{-1}$. De modo geral, os valores em Cabo Frio foram maiores do que os encontrados em Ubatuba (Figuras 2.2 e 2.3). Valores na estação a 100 m de profundidade em Cabo Frio (CF100) foram os mais altos encontrados em todos os períodos investigados (Figura 2.2), variando de 3,4 (primavera de 2002) a $10,2 \text{ mg g}^{-1}$ (inverno de 2001). Em contraste, as estações profundas CF250 e CF500, amostradas no inverno de 2001 e primavera de 2002, mostraram as mais baixas concentrações de chl-a ($0,8$ a $1,3 \text{ mg g}^{-1}$) (Figuras 2.2 e 2.3). Na estação CF250, quase nenhuma diferença foi notada entre inverno e primavera, mas na CF500 os valores na primavera de 2002 foram 1,6 vezes mais altos do que no Inverno de 2001. Surpreendentemente, os sedimentos de Cabo Frio apresentaram os mais altos valores de chl-a no inverno de 2001, quando os valores de chl-a atingiram um pico nas estações CF40 e CF100 (Figura 2.2). Valores do inverno de 2001 em CF40 e CF100 foram 1,7 vezes maiores que os encontrados no verão de 2002 e mais de 2,6 vezes (média para as duas estações) mais altos do que na primavera de 2002.

Nenhuma variação temporal no conteúdo de inventários de chl-a foi observado em Ubatuba. Valores variando entre 0,9 a $2,8 \text{ mg g}^{-1}$, com um ligeiro aumento no verão de 2002 nas estações UB40 e, particularmente, em UB100 (média dos valores de 1,4 e 1,7 vezes maiores que o inverno e primavera, respectivamente) (Figura 2.3). A estação UB40 mostrou as mais altas concentrações do local em todos os períodos estudados, variando de $2,4 \text{ mg g}^{-1}$ no inverno a $2,8 \text{ mg g}^{-1}$ no verão. Os mais baixos valores foram encontrados em UB100 na primavera de 2002 ($0,9 \text{ mg g}^{-1}$). Durante o verão e primavera de 2002, a estação UB40

apresentou valores comparáveis aos encontrados em CF40 nos mesmos períodos (Figuras 2.2 e 2.3).

Figura 2.2. Inventários de clorofila-a (barras) e anomalia da clorofila-a em superfície (linhas) de Cabo Frio durante 2001 e 2002. Dias julianos foram somados para os dois anos.

As concentrações de chl-a nos sedimentos das duas áreas parecem refletir as anomalias de chl-a monitoradas pelos dados do satélite SeaWiFS (Figuras 2.2 e 2.3). As mais elevadas anomalias ocorreram em Cabo Frio com picos na primavera de 2001 e verão de 2002, justamente quando eventos de ressurgência são mais comuns. Em Ubatuba, a intensidade das anomalias foram muito menores (Figura 2.3).

2.4.2. Dinâmica da biomassa microbiana sedimentar em resposta aos regimes de aporte de matéria orgânica

Os inventários de biomassa microbiana nos sedimentos variaram entre 283,4 a 5171,7 $\mu\text{gC g}^{-1}$. Cabo Frio apresentou os maiores valores, particularmente no verão de 2002, quando um pico diferencial foi detectado nas estações CF40 e CF100 (Figura 2.4). Foram observados valores 4 vezes maiores em biomassa do inverno para o verão nestas estações (Figura 2.4). Os inventários na primavera de 2002 em CF100 foram quase duas vezes maiores que no inverno de 2001. Somado a isso, valores da primavera foram ainda menores aos observados durante o

verão (Figura 2.4). As estações CF250 e CF500 não mostraram diferenças temporais pronunciadas, porém representaram as estações de menor conteúdo de biomassa microbiana neste estudo, com exceção do inverno para a estação CF250 (Figura 2.4). A estação CF100 foi a mais influenciada pela ressurgência costeira de Cabo Frio mostrando os mais altos valores no verão de 2002 ($5171,7 \mu\text{gC g}^{-1}$), e uma progressiva redução dos valores na primavera de 2002 ($2277,9 \mu\text{gC g}^{-1}$) e inverno de 2001 ($1330,9 \mu\text{gC g}^{-1}$).

Figura 2.3. Inventários de clorofila-a (barras) e anomalia da clorofila-a em superfície (linhas) de Ubatuba durante 2001 e 2002. Dias julianos foram somados para os dois anos.

Em Ubatuba, onde nenhuma diferença sazonal clara foi observada (Figura 2.5), sendo que os valores observados foram baixos durante todas as amostragens. Entretanto, em geral, os maiores valores de chl-a sedimentar corresponderam aos mais altos valores em biomassa microbiana (Figuras 2.2, 2.3, 2.4 e 2.5). Os mais altos valores foram observados na primavera de 2002 na estação UB40 ($973,6 \mu\text{gC g}^{-1}$) e os mais baixos na UB100 no inverno de 2001 ($283,4 \mu\text{gC g}^{-1}$) (Figura 2.5). UB100 apresentou valores 2 vezes maiores no verão de 2002 do que no inverno de 2001 (Figura 2.5).

As anomalias de chl-a mostraram diferenças claras entre as áreas estudadas, com as maiores anomalias em Cabo Frio, com exceção da primavera de 2002, quando valores em

Ubatuba foram superiores (Figuras 2.2 e 2.3). Durante este período, a biomassa microbiana foi 2,6 vezes maior que nos demais períodos analisados (UB40, Figura 2.5).

Figura 2.4. Inventários de biomassa microbiana (barras) e as anomalias da clorofila-a em superfície (linhas) de Cabo Frio durante 2001 e 2002. Dias julianos foram somados para os dois anos.

2.5. DISCUSSÃO

Nossos resultados sugerem que o aumento na produtividade primária no sistema de ressurgência costeira de Cabo Frio é refletido nos sedimentos por altas concentrações de biomassa microbiana e MO lábil (i.e. chl-a sedimentar), quando estes são comparados a Ubatuba (Figuras 2.2 e 2.5). A produção planctônica na zona eufótica de Cabo Frio é 5 vezes mais intensa que em Ubatuba (Aidar et al., 1993; Gonzalez-Rodriguez, 1991). Parte da MO produzida em águas superficiais de Cabo Frio é transferida ao sistema bêmico, estabelecendo-se assim nessa região um intenso acoplamento bento-pelágico. Mahiques et al. (2002) apontou que a deposição de MO proveniente do sistema pelágico é mais notável em Cabo Frio do que em qualquer outra área de plataforma continental na CSEB. Adicionalmente, nossos dados sugerem que os eventos de ressurgência em Cabo Frio possuem um impacto maior em áreas de 100 m de profundidade. Apesar da natureza sazonal da ressurgência costeira de Cabo Frio, eventos “fora” de época podem ativar os mecanismos de ressurgência, disparando uma série

de reações ecológicas no sistema bêntico, particularmente, nas comunidades microbianas do sedimento.

Figura 2.5. Inventários de biomassa microbiana (barras) e as anomalias da clorofila em superfície (linhas) de Ubatuba durante 2001 e 2002. Dias julianos foram somados para os dois anos.

2.5.1. Variações temporais e espaciais da biomassa microbiana e clorofila-a sedimentar em Ubatuba

Variações temporais e espaciais não foram observadas em Ubatuba para nenhum dos parâmetros utilizados. Entretanto, diferenças discretas provavelmente indicam que a circulação de massas de água na plataforma continental podem ter papel importante para a dinâmica da população bêntica. Altos valores foram encontrados em UB40, a qual pode ser influenciada por MO terrestre. Furtado & Mahiques (1990) descreveram a importância da estação chuvosa (verão) no transporte de sedimentos e MO na plataforma interna pela AC (~50 m de profundidade). Nestas profundidades, a advecção da ACAS cria condições relativamente propícias para a alta produtividade primária observada principalmente no verão (Aidar et al., 1993). Este fato pode ser observado na Figura 2.3, onde um pico de biomassa microbiana e chl-a sedimentar foi observado na estação UB100 (verão de 2002) relacionado

com a maior produtividade da coluna de água, a qual não foi refletida nos dados de anomalia de chl-a devido, provavelmente, à sua natureza subsuperficial.

As anomalias de chl-a na superfície do oceano foram menos acentuadas em Ubatuba em relação à Cabo Frio, apesar da observação de eventos de pulsos, particularmente na Primavera de 2002 (Figuras 2.3 e 2.5). Os parâmetros usados para estimar o estado trófico da comunidade bêmica não responderam temporalmente e podem possuir importância reduzida para a estrutura da fauna bêmica em Ubatuba.

2.5.2. Respostas bêmicas a eventos de ressurgência em Cabo Frio

De acordo com Suess (1980), o acoplamento bento-pelágico é dependente da profundidade da coluna de água, portanto, poderíamos esperar mais altas deposições e concentrações de fitodetritos em estações mais rasas. Esta tendência foi observada em Ubatuba, porém em Cabo Frio os menores valores de chl-a sedimentar e biomassa microbiana bêmica foram observados em CF40. Este fato poderia ser explicado pelo tamanho dos grãos, já que sedimentos arenosos tendem a impedir a retenção da MO (Köster & Meyer-Reil, 2001). Nos sedimentos de Cabo Frio, nenhuma diferença significativa na biomassa microbiana e chl-a foram observadas entre as estações CF40, CF250 e CF500 ($p > 0,05$). Somente CF100 mostrou níveis elevados desses parâmetros ($p < 0,01$) dentro e entre diferentes períodos (Figuras 2.2 e 2.4).

Esta tendência pode estar relacionada com as trajetórias de afundamento do COP e processos hidrodinâmicos, como encontrado por Deuser (1986) e Siegel & Deuser (1997) para regiões de mar profundo. Esta é uma questão fundamental em Cabo Frio, onde plumas de águas da ressurgência são comumente encontradas avançando ao largo devido ao transporte de Ekman. Portanto, elevadas taxas de sedimentação poderiam ser esperadas para CF100, o que explicaria a alta biomassa da microfauna bêmica nesta profundidade, além das elevadas concentrações de chl-a e do predomínio de sedimentos lamosos.

Dados de abundância de nematódeos corroboram os resultados em Cabo Frio, mostrando diferenças significativas entre CF40 e CF100 (T. N. Corbisier, comunicação pessoal). Além disso, a megafauna bêmica coletada concomitantemente durante os períodos amostrados mostrou distribuição similar, com a maior biomassa desenvolvendo-se na isóbata de 100 m (De Léo, 2003). Portanto, há um forte indício de um enriquecimento orgânico nos sedimentos de CF100, os quais são significativamente diferentes das demais estações durante todos os períodos amostrados e este fato parece estar relacionado com o regime de ressurgência costeira local.

Figura 2.6. Modelo hipotético da deposição de fitodetritos derivados do sistema pelágico acoplada à resposta das comunidades microbianas bêmicas nos sedimentos de Cabo Frio. Note que uma elevada biomassa microbiana pode ser sustentada por períodos de até 4 meses, mesmo que nenhum evento significativo de ressurgência ocorra.

Surpreendentemente, os inventários de chl-a em Cabo Frio foram superiores no inverno de 2001 em relação aos períodos de verão e primavera de 2002. Este desacoplamento pode ser interpretado como consequência da elevada produtividade na zona eufótica. Especula-se que essa tendência ocorreu como resultado das anomalias na superfície do oceano observadas no inverno de 2001 (Figuras 2.2 e 2.4). Este fato também confirma a natureza episódica da ressurgência costeira de Cabo Frio, a qual pode ser ativada quando ventos favoráveis atingem o local, independentemente da época do ano (Miranda, 1982; Matsuura, 1986; Campos et al., 2000; Silveira et al., 2000). Entretanto, os resultados não corroboram os inventários de biomassa microbiana para o mesmo período (Figuras 2.2. e 2.4). As anomalias positivas de chl-a na superfície do oceano também ocorreram no verão e primavera de 2002 e com maior intensidade. Porém, um intervalo de tempo entre o aporte de MO e a resposta da comunidade bêmica tem que ser levado em consideração (Graf, 1989; Rudnick, 1989).

Altas taxas de herbivoria apresentadas pelo zooplâncton em respostas ao florescimento do fitoplâncton são observadas na área (Valentin & Moreira, 1978; Kiørboe, 2003). Neste cenário, a consistente cadeia trófica é responsável por uma elevada deposição de pelotas fecais, ao invés do afundamento de células fitoplanctônicas (Lopes et al. 1999, Valentin &

Monteiro-Ribas 1993). De fato, as observações realizadas com uma câmara subaquática durante o verão não mostram a presença de agregados de células do fitoplâncton (i.e. neve marinha), sugerindo que a alça microbiana na coluna de água de Cabo Frio pode ser importante, diminuindo a deposição de fitodetritos para o sistema bêmico (Kjørboe, 2003).

Alternativamente, quando os fitodetritos atingem o fundo, a competição de microorganismos bêmicos com a mega- e macrofauna pode favorecer os organismos de maior porte, os quais podem responder mais rapidamente com o consumo do material e certamente influenciar o enterramento inicial do COP nos depósitos sedimentares (Webb & Montagna, 1993; Josefsen et al., 2002). Um atraso entre os eventos de deposição de fitodetritos e a resposta da comunidade microbiana parece ocorrer nos sedimentos (Graf, 1989; Pfannkuche, 1993; Soltwedel, 1997; Raghukumar et al., 2001; Fontanier et al., 2003). Considerando as maiores anomalias de chl-a superficial no verão de 2002, um intervalo de tempo entre o florescimento do fitoplâncton, fluxo de COT e a resposta da comunidade pode ser esperado (Figura 2.6). Os nossos resultados sugerem que os fitodetritos podem durar meses nos sedimentos de Cabo Frio, provavelmente sustentando as comunidades macrobêmicas (Boon et al., 1998). Provavelmente, a macrofauna depende do aporte de material algal fresco para seu crescimento e reprodução (Christensen & Kannevorff, 1985). Entretanto, outros taxa podem aproveitar o material remanescente, como pelotas fecais de bentos e MO em vários estágios de degradação (Fontanier et al. 2003). Picos de biomassa microbiana foram observados 4 meses após um conspícuo evento de ressurgência em Cabo Frio (Figura 2.4). As comunidades microbianas podem enriquecer a qualidade da MO sedimentar (Danovaro et al., 1993) e servir como fonte alimentar para a fauna metazoária bêmica em períodos entre eventos de ressurgência (Figura 2.6).

CAPÍTULO 3

Biomarcadores lipídicos em sedimentos superficiais do ecossistema de ressurgência costeira da costa SE do Brasil

Abstract

The coastal upwelling of Cabo Frio (SE Brazilian coast, SEBC) represents an exception to the world's ocean since the majority of the upwelling areas are located in eastern boundary current systems. Although primary productivity in surface waters of the continental shelf off Cabo Frio are higher than other areas in the SEBC, the amount of nitrate, phytoplankton biomass and production, as well as sedimentary organic carbon are much lower than areas such as the Peruvian or SW African coastal regimes. However, Cabo Frio represents an interesting area to investigate due to its tight physical-biological interaction and the importance of the region as a major fishery area in the SEBC. In this chapter we aimed to apportion the main sources of organic matter in surface sediments of the continental shelf off Cabo Frio. Major lipid classes (fatty acids, alcohols, sterols) were used as a tool to identify the processes involved on the production, transportation and alterations of the sedimentary organic matter during three contrasting periods: Winter (less upwelling events); Summer (the upwelling season); and Spring (the very beginning of the upwelling season). We also sampled other areas of the SEBC to compare the composition of lipid biomarkers in Cabo Frio and non-upwelling regions (shelf-break off Cabo Frio and the continental shelf off Ubatuba). The results evidenced that the majority of the organic matter in the SEBC is autochthonous, with minor and negligible terrestrial component. Cabo Frio surface sediments are fueled with fresh and labile organic carbon derived mainly from diatom production, and zooplankton fecal pellets. A more reliable diatom marker for the SEBC is the sterol 24-methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol. Ocean physics controlling on the biological production in the investigated area and the consequences to the composition of sedimentary organic matter are discussed.

Resumo

A ressurgência costeira de Cabo Frio (costa sudeste do Brasil, CSEB) representa uma exceção no oceano global já que a maioria das zonas de ressurgência localizam-se em sistemas de corrente de borda Leste. Apesar da produtividade primária em águas de plataforma continental de Cabo Frio ser superior às demais áreas na CSEB, a quantidade de nitrato, a biomassa e a produção fitoplanctônica, bem como as concentrações de carbono

orgânico sedimentar são muito inferiores às observadas nos sistemas de ressurgência da costa oeste africana ou da costa peruana. Entretanto, Cabo Frio é uma área interessante a ser investigada devido ao intenso acoplamento físico-biológico de suas águas e a importância na produtividade pesqueira da CSEB. Neste Capítulo visou-se descrever as fontes de matéria orgânica em sedimentos superficiais da plataforma continental de Cabo Frio. As principais classes lipídicas (ácidos graxos, álcoois e esteróis) foram utilizadas como ferramentas para a identificação dos principais processos envolvidos na produção, transporte e alterações da matéria orgânica sedimentar durante três períodos do ano contrastantes: inverno (menor influência de eventos de ressurgência); verão (a estação das ressurgências); e primavera (o início da estação das ressurgências). Outras áreas da CSEB foram também amostradas para comparação dos biomarcadores lipídicos de Cabo Frio com áreas em que a ressurgência não ocorre (quebra de plataforma ao largo de Cabo Frio e a plataforma continental de Ubatuba). Os resultados evidenciaram que a maior parte da matéria orgânica da CSEB é autóctone, com influência negligenciável do componente terrestre. Os sedimentos de Cabo Frio são enriquecidos pelo carbono orgânico fresco e lábil derivado principalmente de diatomáceas e do rápido consumo do zooplâncton, durante períodos de ressurgência. O marcador do aporte de diatomáceas mais confiável da CSEB é o esterol 24-methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol. O controle das forçantes físicas sobre a produção biológica foi investigado na área de estudo e as consequências deste para a composição da matéria orgânica sedimentar são discutidas ao longo deste Capítulo.

3.1. INTRODUÇÃO

Biomarcadores lipídicos podem fornecer informações importantes a respeito da origem, mecanismos de transporte e alterações da material orgânica (MO) devido ao alto potencial de preservação destas moléculas nos ambientes aquáticos em relação às outras classes biogeoquímicas (e.g. DNA, carboidratos e proteínas, ver Wakeham et al. 1997a). Adicionalmente, a diversidade estrutural das moléculas lipídicas permite atribuir marcadores específicos a organismos específicos (Volkman, 1986). O entendimento da distribuição dos compostos lipídicos e a identificação dos biomarcadores em sedimentos atuais é crucial para estudos paleoceanográficos, bem como em investigações paleoclimatológicas (Dahl et al., 2004; Pancost & Boot, 2004). Os biomarcadores lipídicos são amplamente aplicados na avaliação de processos biogeoquímicos e diagenéticos nos sedimentos marinhos pois representam uma classe de carbono orgânico essencial em organismos fitoplanctônicos (Volkman et al., 1987, Volkman et al., 1998). Portanto, sistemas de ressurgência costeira

representam ambientes propícios para a análise de biomarcadores devido à alta produção primária acoplada com elevadas taxas de sedimentação de material orgânico fresco (Marlow et al., 2001). Lipídios alóctones (e.g. epicutículas de plantas vasculares), em contrapartida, podem ser transportados para o sistema oceânico através de diversos mecanismos, incluindo a descarga via rios, erosão costeira ou aporte atmosférico (Hedges et al., 1997), embora em áreas de alta produtividade estes marcadores representam apenas uma minoria se comparados aos biomarcadores marinhos (Smith et al., 1983).

Na costa tropical do Atlântico Sudoeste, a advecção da Água Central do Atlântico Sul (ACAS), fria e rica em nutrientes, nas águas superficiais caracterizam o sistema de ressurgência efêmero e incomum de Cabo Frio (Mascarenhas et al., 1971). Sob ventos prevalecentes de NE, a ressurgência da ACAS causa um aumento nas concentrações de nitrato (de 0,4 a 10,0 μM) da zona eufótica, e, conseqüentemente, florescimentos do fitoplâncton são comumente observados na plataforma interna (Valentin, 1984; Valentin et al., 1985). Na região de Cabo Frio a biomassa fitoplanctônica varia entre 5,0-25,5 mg clorofila-*a* m^{-3} durante o verão (Gonzalez-Rodriguez, 1991; Moser & Ganesella-Galvão, 1997). Com exceção de Cabo Frio, a produtividade primária em águas de plataforma e oceano aberto da costa brasileira podem ser consideradas oligotróficas, com uma elevada depleção de nutrientes associada à Água Tropical (AT) em superfície (Metzler et al., 1997; Gaeta et al., 1999a).

A maioria das zonas de ressurgência mundiais estão localizadas nas bordas leste dos oceanos Atlântico (Benguela) e Pacífico (Peru e Califórnia). Nestes locais as altas concentrações de carbono orgânico sedimentar são conseqüências da elevada produtividade pelagial (e.g. Volkman et al., 1987; Marlow et al., 2001; Schefuß et al., 2004). Entretanto, as concentrações de carbono orgânico nos sedimentos de Cabo Frio são uma ordem de magnitude inferiores às encontradas na costa do Peru e da África, refletindo comparativamente a inferior produtividade primária do sistema de ressurgência brasileiro (Gonzalez-Rodriguez et al., 1992). Enquanto os biomarcadores lipídicos foram estudados em sedimentos recentes no sistemas costeiro do Peru (e.g. Smith et al., 1983; Volkman et al., 1987; McCaffrey et al., 1991) e no sistema da Corrente de Benguela (e.g. Hinrichs et al., 1999; Marlow et al., 2001; Schefuß et al., 2004), nenhuma informação consistente a respeito das fontes de MO sedimentar é disponível para o sistema de ressurgência costeira de Cabo Frio.

O presente trabalho descreve a distribuição e composição dos biomarcadores lipídicos (ácidos graxos, álcoois e esteróis) nos sedimentos superficiais da plataforma continental ao largo de Cabo Frio durante três períodos do ano contrastantes: inverno (menor influência de

eventos de ressurgência); verão (a estação das ressurgências); e primavera (o início da estação das ressurgências). Outras áreas da costa sudeste brasileira foram também amostradas para comparação dos biomarcadores lipídicos de Cabo Frio com áreas em que a ressurgência não ocorre (quebra de plataforma ao largo de Cabo Frio e a plataforma continental de Ubatuba). Pretendeu-se responder três perguntas fundamentais como hipóteses deste trabalho:

1) Os sedimentos de Cabo Frio recebem uma MO altamente lábil proveniente da produção de diatomáceas e zooplâncton durante os meses de verão quando eventos de ressurgência são comuns? Se sim, ocorre alguma alteração na qualidade do material nos períodos que sucedem ou antecedem o verão?;

2) Quais as diferenças nos marcadores lipídicos dos sedimentos superficiais da plataforma continental de Cabo Frio em relação às áreas mais profundas na mesma região e áreas de plataforma de Ubatuba?;

3) Como as flutuações temporais nas forçantes físicas e biológicas influenciam a composição da MO em sedimentos superficiais da área de estudo?

3.2. ÁREA DE ESTUDO

Em geral, as águas oceânicas da costa SE brasileira (CSEB) estão sob influência da Corrente do Brasil (BC), a qual flui em direção S-SW e é composta por duas massas de água principais: a AT ($T > 20^{\circ}\text{C}$, $S > 36,4$ e 0-200 m de profundidade) oligotrófica e a ACAS rica em nutrientes ($T < 20^{\circ}\text{C}$, $S < 36,4$ e 200-500 m de profundidade) (Campos et al., 1996; Castro & Miranda, 1998; Silveira et al., 2000). A porção interna da plataforma continental é dominada pela Água Costeira (AC) quente ($T > 25^{\circ}\text{C}$) e de baixa salinidade (32-33) em função da diluição de águas francamente marinhas pela água doce derivada da descarga de estuários de pequeno e médio porte (Castro & Miranda, 1998). Variações sazonais no quadrante de ventos são extremamente relevantes para a dinâmica das massas de água na plataforma média e interna da CSEB (Castro-Filho et al., 1987; Campos et al., 1995; Castro & Miranda, 1998). Com a prevalência de ventos N-NE de novembro a março (verão austral), a frente termal da ACAS move-se junto ao fundo em direção à costa, permitindo que a AC (menos densa) flua ao largo e que a AT se mantenha relativamente mais distante da costa (Campos et al., 1995; Castro & Miranda, 1998). De março a novembro (outono e inverno) os ventos S-SE prevalecem e a interação da ACAS e AC é praticamente nula, sendo que a primeira recua para profundidades de quebra de plataforma e talude e a AT domina a camada superficial de toda a plataforma (Castro & Miranda, 1998). A dinâmica complexa da interação entre estas três

massas de água controlam os padrões de sedimentação na margem continental da CSEB (Mahiques et al., 2004).

O exemplo mais dramático do padrão de circulação da CSEB é a ressurgência costeira de Cabo Frio (23°S-42°W) (Mascarenhas et al., 1971). A ressurgência costeira dirigida por ventos é uma feição comum somente nas correntes de bordas leste dos oceanos. Porém, na borda oeste do Atlântico Sul, o sistema de ressurgência de Cabo Frio é uma exceção marcante. Do começo de setembro até o final de abril a circulação atmosférica de larga escala do Atlântico Sul cria um centro de alta pressão na região tropical que, por consequência, gera ventos predominantes no quadrante N-NE, com um grande componente soprando paralelamente à costa em Cabo Frio (Silveira et al., 2000; Calado et al., 2006). Em condições de ventos NE, o transporte de Eckman atua advectando as águas superficiais ao largo e, conseqüentemente, a ressurgência da ACAS ocorre nesta área (Valentin, 1984; Silveira et al., 2000). Variações ao longo da costa são observadas nas vizinhanças de Cabo Frio e Cabo de São Tomé, como, por exemplo, células de águas da ressurgência e plumas de águas frias fluindo ao norte e ao sul dessa região (Rodrigues & Lorenzzetti, 2001). A intensificação dos processos de ressurgência nesta área peculiar da costa brasileira é relacionado com a abrupta mudança na linha de costa (Norte-Sul para Leste-Oeste) e com o estreitamento da plataforma continental (~50 km de largura) (Campos et al., 1996). A passagem de frentes frias no local, quando prevalecem ventos de S-SW, inibe o fenômeno da ressurgência durante o outono e o inverno (Valentin et al., 1987). Apesar da maior frequência de eventos de ressurgência durante os meses de primavera e verão, quando os intensos ventos de NE estão presentes, o fenômeno pode ocorrer durante o inverno (Matsuura, 1986; Lopes et al., 1999).

Em Ubatuba (24°S-45°W), uma termoclina marcante (20 a 50 m de profundidade) nos meses de verão pode ser observada por consequência da intrusão da ACAS abaixo da AC em áreas de plataforma continental interna, com o recuo desta massa de água ao talude durante o inverno (Castro-Filho et al., 1987). Apesar da largura mais espessa da plataforma continental (~200 km) e a ausência de ressurgência costeira em Ubatuba, a advecção subsuperficial da ACAS no verão pode também disparar elevadas taxas de produção fitoplanctônica (Aidar et al., 1993; Braga & Müller, 1998; Gaeta et al., 1999b). Quatro fatores determinantes podem atuar controlando a produtividade primária em Ubatuba: 1) ACAS; 2) forçante dos ventos; 3) frentes frias; 4) e regime de chuvas (Gaeta et al., 1999b). Mesmo com o aumento da produtividade primária em Ubatuba durante o verão, a biomassa fitoplanctônica (~1–3 mg clorofila-a m⁻³) é inferior à observada em Cabo Frio (~5-25 mg clorofila-a m⁻³) (Gonzalez-Rodriguez, 1991; Aidar et al., 1993; Moser & Giancesella-Galvão, 1997).

3.3. MATERIAL E MÉTODOS

3.3.1. Amostragem e medidas elementares de carbono

As amostragens foram conduzidas durante o projeto *Dinâmica do Ecossistema de Plataforma da Região Oeste do Atlântico Sul* (DEPROAS) nos cruzeiros de inverno (julho de 2001), verão (fevereiro de 2002) e primavera (meados de setembro de 2002) à bordo do *N/Oc. Prof. W. Besnard* (Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo). As amostras foram coletadas utilizando-se um “box-corer” (0,09 m² de área, 45 L volume total) em profundidades de 40 e 100 m na plataforma ao largo de Ubatuba (estações UB40 e UB100, respectivamente) e a 40, 100, 250 e 500 m em Cabo Frio (estações CF40, CF100, CF250 e CF500, respectivamente) (Figura 3.1). A coleta de amostras em estações profundas (>250 m) não foi realizada no verão de 2002 devido à problemas técnicos. Subamostras retiradas do “box-corer” com um tubo de acrílico de 10 cm de diâmetro possibilitaram o fatiamento dos sedimentos superficiais (0-1 cm). A amostragem apenas do primeiro centímetro foi estabelecida para assegurar que variações temporais (~6 meses entre os cruzeiros) no aporte de MO na plataforma continental sudeste do Brasil fossem notadas através da análise de biomarcadores lipídicos. As amostras foram armazenadas em nitrogênio líquido durante os cruzeiros e, em laboratório, os sedimentos armazenados foram liofilizados, sendo que uma alíquota de 0,2 g foi utilizada para determinação de carbono orgânico total usando um analisador LECO CNS2000 Analyzer.

3.3.2. Análises de Lipídios

Sedimentos liofilizados (~3 g) foram extraídos com uma mistura de diclorometano:metanol (9:1 v/v) utilizando-se o aparelho automatizado ASE-200 (Accelerator Solvent Extractor, Dionex®) a 100°C e 1500 psi por 15 minutos. O extrato lipídico total (ELT) foi concentrado a um volume de 4 mL por evaporação rotativa e o solvente modificado para hexano. Os ELTs foram saponificados utilizando-se uma solução aquosa 0,5 N KOH e os lipídios neutros extraídos da solução básica (pH > 13) usando hexano (3x).

A solução residual foi acidificada através da adição de HCl até pH < 2 e os lipídios ácidos foram obtidos após extração com hexano (3x). Lipídios neutros foram fracionados em classes por cromatografia sólida (coluna de 16 cm de comprimento e 4 mm de diâmetro interno) em alumina ativada (2 g Al₂O₃, 80-200 µm malha). Duas frações foram coletadas após eluição com as soluções 10 mL hexano:diclorometano (9:1 v/v) (hidrocarbonetos, A1, não utilizados neste trabalho) e 20 mL diclorometano:metanol (1:1 v/v) (contendo *n*-álcoois, esteróis, alkyl-diols, keto-ols e alquenonas). As frações ácida e neutros A2 foram derivatizadas através da

metilação usando BF_3 (14% em metanol) e silanização com bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida em piridina, respectivamente, resultando em ácidos graxos metil-ésteres (FAME) e trimetilsilil (TMS) éteres. Estes procedimentos foram conduzidos poucas horas antes da injeção em cromatografia gasosa (GC).

Figura 3.1. Localização das estações ao largo da margem continental de Cabo Frio (CF40, CF100, CF250 e CF500) e da plataforma continental de Ubatuba (UB40 e UB100).

Os lipídios foram quantificados no aparelho GC Fisons 8160 com injeção “on-column” (40°C) e detector de íons (FID). As separações foram realizadas em uma coluna DB-1 (60 m x 0,25 mm, filme de 0,25 μm , J&W Scientific Inc.), sendo o gás carreador hidrogênio. Diferentes programas de temperatura foram utilizados na análise de FAME e TMS-éteres. Imediatamente antes de cada injeção em GC-FID, padrões internos C_{19} FAME e $5\alpha(\text{H})$ -colestano foram adicionados às amostras FAME e TMS-éteres, respectivamente. A temperatura no forno do GC foi programada para 120-320°C ao fluxo de 3°C/min com pressão de hidrogênio a 1,5 psi para os FAME. Para os TMS-éteres o programa da temperatura do forno foi de 3°C/min de 120-325°C a uma pressão de 3,0 psi. A aquisição e o processamento dos dados foram realizados com o software da Justice Laboratories Chromoperfect (4.4.0). Amostras selecionadas (geralmente as que mostravam o maior número

de compostos nos cromatogramas de GC) foram analisadas em GC-espectrômetro de massa (MS), Hewlett-Packard 6890/5973, operando em modo impacto de elétrons (70 eV), para confirmar a identificação e pureza dos picos observados em GC-FID. Réplicas das amostras foram conduzidas durante todos os experimentos e a variação média observada entre estas foi menor que 10,0% para FAME e 8% para neutros A2.

3.3.3. Análises estatísticas

A análise de componentes principais (PCA) foi aplicada como uma ferramenta para a interpretação do amplo conjunto de dados obtidos neste estudo. Muitos biomarcadores lipídicos possuem fontes múltiplas e, portanto, podem indicar fontes imprecisas de MO (Wakeham et al., 2002). Uma única matriz com os biomarcadores mais importantes (i.e. variáveis) foi normalizada (valor subtraído da média e dividido pelo desvio padrão) antes da PCA. Através de combinações lineares, a PCA determina um valor de entrada para cada variável em cada fator (componente principal), e o mesmo tipo de atribuição é desempenhada para os “scores” (estações de coleta). A sub-rotina maximização da variância (“VARIMAX-rotation”) foi aplicada aos dois principais fatores para simplificar a interpretação visual das projeções da PCA (ver Schefuß et al., 2004 e Yunker et al., 2005). Com as mesmas variáveis utilizadas na PCA, a análise de correlação foi adicionalmente empregada para interpretação dos dados. O software Aabel 1.5.8[®] foi empregado nas análises multivariadas.

3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1. Classes lipídicas totais

O esquema analítico empregado quantificou e identificou 39 ácidos graxos e 41 compostos da fração neutra A2. A concentração de lipídios contribuiu com menos 1% do carbono orgânico total (COT). As concentrações médias foram 1,16 mg/gCOT para ácidos graxos e 1,34 mg/gCOT para os neutros (Tabelas 3.1 e 3.2). Na fração neutra, a média de concentração para esteróis foi 0,76 mg/gCOT, 0,30 mg/gCOT para os álcoois e 0,11 mg/gCOT para alquenonas. A maior contribuição relativa média foi observada para os ácidos graxos saturados de cadeia curta (SCFA, 45,3%), seguidos pelos ácidos graxos mono-insaturados (MUFA, 25,1%), ácidos graxos saturados de cadeia longa (LCFA, 11,5%), ácidos graxos ramificados (BRANCH, 10,5%) e ácidos graxos poli-insaturados (PUFA, 6,8%). Os esteróis contribuíram em média com 64,2% do total de neutros, os álcoois com 23,9% e alquenonas com 8,7%. Considerando-se a concentração das classes lipídicas normalizadas por

COT ($\mu\text{g/g}$ COT), os esteróis, SCFA, MUFA, álcoois, PUFA e BRANCH apresentaram maiores valores nas estações da plataforma continental ao largo de Cabo Frio (CF40 e CF100) do que as estações de quebra de plataforma (CF250 e CF500) ou as estações localizadas em Ubatuba (UB40 e UB100) (Tabelas 3.1 e 3.2). As concentrações LCFA e alquenonas ($\mu\text{g/g}$ COT) foram mais elevadas nas estações de quebra de plataforma do que nas demais estações rasas (Tabelas 3.1 e 3.2). A menor concentração de lipídios foi observada durante o inverno em Cabo Frio, com exceção dos SCFA, BRANCH e LCFA em estações da plataforma continental (Tabela 3.1). Em Ubatuba, estes ácidos graxos também apresentaram maiores concentrações no inverno, enquanto esteróis, PUFA e MUFA mostraram maiores concentrações no verão (Tabela 3.2).

3.4.2. Ácidos graxos

Os SCFA mais abundantes foram C_{16} (21,3%), C_{18} (10,1%), e C_{14} (4,6%), enquanto os C_{24} (2,7%), C_{26} (2,5%) e C_{28} (1,9%) apresentaram as maiores contribuições relativas entre os LCFA (Tabelas 3.1 e 3.2). A razão $\sum\text{SCFA}/\sum\text{LCFA}$ foi aplicada para verificar a variação espaço-temporal na contribuição de fontes marinhas versus terrestres para os ácidos graxos saturados nas áreas de estudo. Valores elevados ($>11,0$) foram observados em CF40, enquanto estações profundas de Cabo Frio apresentaram os menores valores ($\sim 2,0$) (Tabela 3.1). Em geral, o predomínio de SCFA sobre LCFA demonstrou uma maior contribuição marinha em relação às fontes terrestre para a MO sedimentar, além de evidenciar diferenças temporais, sendo que no verão de 2002 os valores da razão $\sum\text{SCFA}/\sum\text{LCFA}$ foram mais altos do que nos demais períodos amostrados. Este resultado indica que a produtividade pelagial na plataforma continental da CSEB é mais intensa nos meses de verão.

Os ácidos graxos $\text{C}_{16:1\omega 7}$ (7,1%), $\text{C}_{18:1\omega 7}$ (6,7%) e $\text{C}_{18:1\omega 9}$ (4,2%) dominaram entre os MUFA. Sendo as diatomáceas enriquecidas pelos $\text{C}_{16:1}$, em especial o $\text{C}_{16:1\omega 7}$ (Volkman et al., 1989), e outras microalgas (e.g. dinoflagelados e primnesiofíceas) pelos $\text{C}_{18:1}$, a razão $\text{C}_{16:1}/\text{C}_{18:1}$ foi empregada para verificar a dominância de espécies fitoplanctônicas nas áreas estudadas (Tabelas 3.1 e 3.2). A maior parte das estações localizadas na plataforma continental mostraram valores maiores que 1,0 para a razão $\text{C}_{16:1}/\text{C}_{18:1}$ durante o verão e primavera, enquanto valores inferiores a 1,0 foram encontrados em outros períodos e em estações de quebra de plataforma de Cabo Frio (Tabelas 3.1 e 3.2).

Tabela 3.1. Concentrações das principais classes lipídicas estudadas nas estações localizadas na plataforma continental e quebra da plataforma em Cabo Frio. As concentrações dos grupos de biomarcadores lipídicos (e.g. SCFA, LCOH e esteróis C₂₈) estão normalizadas para µg/g COT.

	CF40wi	CF40su	CF40sp	CF100wi	CF100su	CF100sp	CF250wi	CF250sp	CF500wi	CF500sp
% COT	0.11	0.21	0.33	1.74	1.50	0.57	0.39	0.15	0.41	0.23
Ácidos Graxos										
Total/SS (ng/g)	3082,3	5908,1	5480,0	9843,2	9347,3	7864,9	2086,3	1261,8	3970,1	3623,9
Total/COT (µg/g)	2793,2	2855,8	1677,5	566,5	621,7	1376,0	531,7	869,5	960,1	1596,8
SCFA	1220,5	1142,9	779,8	254,0	276,0	593,7	243,6	370,0	400,5	888,3
MUFA	787,6	856,6	444,8	128,1	167,3	384,6	147,2	224,0	261,5	358,8
LCFA	186,3	102,2	104,1	85,3	53,9	148,6	72,0	185,3	154,5	140,8
BRANCH	324,6	229,0	188,1	62,6	70,6	110,8	39,9	56,2	99,4	157,7
PUFA	228,8	521,6	156,8	32,4	51,5	134,0	25,0	28,0	39,5	47,5
ΣSCFA/ΣLCFA	6,6	11,2	7,5	3,0	5,1	4,0	3,4	2,0	2,6	6,3
ΣC16:1/ΣC18:1	0,7	1,0	1,3	1,2	1,4	1,6	0,4	0,4	0,8	0,9
Álcoois										
Total/SS (ng/g)	201,1	785,8	1714,3	4020,0	5517,4	4882,1	461,3	359,6	168,9	634,0
Total/COT (µg/g)	182,2	379,8	524,8	231,4	367,0	854,2	117,6	247,8	40,8	279,4
SCOH	67,4	108,6	142,5	59,0	97,8	220,3	56,7	152,2	14,7	139,9
LCOH	38,8	39,2	47,7	43,9	72,9	144,1	42,1	41,7	14,6	64,2
Phytol	76,1	232,0	334,6	128,5	196,3	489,8	18,8	53,9	11,5	75,3
ΣMarOH/ΣTerrOH	1,7	2,8	3,0	1,3	1,3	1,5	1,3	3,7	1,0	2,2
Esteróis										
Total/SS (ng/g)	730,7	1997,5	2795,2	8792,1	16797,9	12507,6	1381,1	924,4	810,3	2229,0
Total/COT (µg/g)	662,1	965,5	855,6	506,0	1117,3	2188,3	352,0	637,0	196,0	982,2
Esteróis C26	49,7	31,0	34,3	17,3	36,6	68,9	25,5	24,1	10,7	28,8
Esteróis C27	234,8	492,8	283,8	134,6	384,1	675,7	94,5	205,2	55,4	279,3
Esteróis C28	182,9	188,1	256,8	141,8	275,6	591,0	105,7	148,6	39,8	208,9
Esteróis C29	128,0	134,6	173,7	122,3	248,4	501,6	75,0	185,5	68,2	336,7
Esteróis 4α metil	57,8	103,2	95,4	79,6	148,8	298,8	44,3	58,2	16,1	102,1
A/B/C	1/0,9/1,7	1/0,9/1,8	1/0,7/1,1	1/1,1/1,4	1/1,1/1,9	1/1,0/1,6	1/2,0/2,7	1/2,1/3,9	1/2,1/6,6	1/2,1/6,0
5α(H)-estanóis/Δ ⁵ - estenóis	0,6	0,3	0,4	0,5	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,4
Diol & Keto-ol										
Total/SS (ng/g)	12,6	53,4	124,3	546,3	829,8	574,6	56,5	52,6	63,9	117,4
Total/COT (µg/g)	11,4	25,8	38,0	31,4	55,2	100,5	14,4	36,2	15,4	51,7

Alquenonas

Total/SS (ng/g)	134,1	87,3	87,1	960,3	2263,7	2006,2	238,2	166,7	127,8	737,3
Total/COT (µg/g)	121,5	42,2	26,7	55,3	150,6	351,0	60,7	114,9	30,9	324,9

CFnx, onde CF (Cabo Frio), n (profundidade) e x (estações do ano wi=inverno, su=verão e sp=primavera).

Sedimento Seco (SS) e Carbono Orgânico Total (COT).

Ácidos graxos de cadeia curta (SCFA, <C₂₃), cadeia longa (LCFA, >C₂₃), cadeia ramificada (BRANCH, iso e anteiso-C₁₃, C₁₅, C₁₇ e o 10-metil-C₁₆), mono-insaturados (MUFA, C₁₆, C₁₈ e C₂₀) e poli-insaturados (PUFA, C_{18:2}, C_{20:4}, C_{20:5}, C_{22:5} e C_{22:6}). Somatório de MUFA C16 (ΣC_{16:1}) e C18 (ΣC_{18:1}). Ver texto para maiores detalhes.

Álcoois de cadeia curta (SCOH, <C₂₂), cadeia longa (LCOH, >C₂₂), somatório dos SCOH (ΣSCOH, C₁₄ ao C₂₂) e somatório dos LCOH (ΣLCOH, C₂₄ ao C₃₂).

Esteróis C₂₆ (26Δ^{5,22E}, 26Δ^{22E}, 27norΔ^{5,22E} e 27norΔ^{22E}), C₂₇ (27Δ^{5,22E}, 27Δ^{22E}, 27Δ⁵ e 27Δ⁰), C₂₈ (28Δ^{5,22E}, 28Δ^{22E}, 28Δ^{5,24(28)}, 28Δ²⁴⁽²⁸⁾, 28Δ⁵ e 28Δ⁰), C₂₉ (29Δ^{5,22E}, 29Δ^{22E}, 29Δ⁵ e 29Δ⁰) e esteróis 4α (4α30Δ^{22E}, 4αdim29Δ⁰ e 4α30Δ^{5,24(28)}). Os esteróis foram abreviados usando a terminação xΔy,z, onde x= número de carbonos, Δy,z posição da dupla ligação(s). A/B/C (28Δ⁵/29Δ^{5,22E}/29Δ⁵). 5α(H)-estanóis (Δ^{22E}, Δ⁰ e Δ²⁴⁽²⁸⁾) e Δ⁵-estenóis (Δ^{5,22E}, Δ⁵ e Δ^{5,24(28)}). Ver texto para maiores detalhes.

C₃₀ alkan-1,15- diol (diol) e C₃₀ alkyl-keto-1-ol (keto-ol).

Alquenonas C₃₇ e C₃₈ com 2 e 3 duplas ligações.

Tabela 3.2. Concentrações das principais classes de lipídios na plataforma continental de Ubatuba. As concentrações dos grupos de biomarcadores lipídicos (e.g. SCFA, LCOH e esteróis C₂₈) estão normalizadas para µg/g COT.

	UB40wi	UB40su	UB40sp	UB100wi	UB100su	UB100sp
% TOC	0,41	0,25	0,28	0,28	0,37	0,35
Ácidos Graxos						
Total/SS (ng/g)	2063,7	3451,2	1956,5	4272,1	1445,5	2058,7
Total/COT (µg/g)	507,7	1374,1	692,0	1549,0	388,5	588,5
SCFA	269,6	648,9	297,5	722,8	137,4	327,9
MUFA	55,0	103,8	77,5	176,6	96,1	121,6
LCFA	76,7	162,7	87,8	195,0	17,9	64,5
BRANCH	68,7	357,5	194,8	364,6	92,1	64,3
PUFA	28,7	97,3	31,7	82,4	30,3	8,5
ΣSCFA/ΣLCFA	3,5	4,0	3,4	3,7	7,7	5,1
ΣC16:1/ΣC18:1	1,1	1,7	0,8	1,2	0,3	0,5
Álcoois						
Total/SS (ng/g)	552,2	644,9	975,8	756,5	723,5	720,1
Total/COT (µg/g)	135,9	256,8	345,2	274,3	194,4	205,8
SCOH	52,2	86,0	129,3	88,6	87,5	104,9
LCOH	27,9	31,1	60,4	76,3	45,1	45,0
Phytol	55,8	139,6	155,5	109,4	61,8	56,0
ΣMarOH/ΣTerrOH	1,9	2,8	2,1	1,2	1,9	2,3
Esteróis						
Total/SS (ng/g)	1180,5	1477,6	2029,5	2510,0	3619,0	1451,6
Total/COT (µg/g)	290,4	588,3	717,9	910,1	972,6	415,0
Esteróis C26	10,9	32,0	34,1	33,3	35,8	16,0
Esteróis C27	99,8	173,4	219,1	310,3	386,7	118,6
Esteróis C28	80,0	175,6	212,1	234,8	204,3	109,7
Esteróis C29	61,7	145,5	173,7	217,1	239,4	100,1
Esteróis 4α metil	32,5	57,5	67,1	98,9	77,8	64,1
A/B/C	1/1,3/1,4	1/1,1/2,2	1/1,1/1,4	1/1,6/2,0	1/1,5/3,2	1/1,6/1,8
5α(H)-estanóis/Δ ⁵ -estenóis	0,5	0,3	0,5	0,4	0,3	0,6
Diol & Keto-ol						
Total (ng/g)	35,4	41,0	112,6	175,2	148,9	124,1
Total/COT (µg/g)	8,7	16,3	39,8	63,5	40,0	35,5
Alquenonas						
Total (ng/g)	102,4	107,1	215,1	209,2	461,3	320,2
Total/COT (µg/g)	25,2	42,6	76,1	75,9	124,0	91,5

UBnx, onde UB (Ubatuba), n (profundidade) e x (estações do ano wi=inverno, su=verão e sp=primavera).

Sedimento Seco (SS) e Carbono Orgânico Total (COT).

Ácidos graxos de cadeia curta (SCFA, <C₂₃), cadeia longa (LCFA, >C₂₃), cadeia ramificada (BRANCH, iso e anteiso-C₁₃, C₁₅, C₁₇ e o 10-metil-C₁₆), mono-insaturados (MUFA, C₁₆, C₁₈ e C₂₀) e poli-insaturados (PUFA, C_{18:2}, C_{20:4}, C_{20:5}, C_{22:5} e C_{22:6}). Somatório de MUFA C₁₆ (ΣC_{16:1}) e C₁₈ (ΣC_{18:1}). Ver texto para maiores detalhes.

Álcoois de cadeia curta (SCOH, <C₂₂), cadeia longa (LCOH, >C₂₂), somatório dos SCOH (ΣSCOH, C₁₄ ao C₂₂) e somatório dos LCOH (ΣLCOH, C₂₄ ao C₃₂).

Esteróis C₂₆ (26Δ^{5,22E}, 26Δ^{22E}, 27norΔ^{5,22E} e 27norΔ^{22E}), C₂₇ (27Δ^{5,22E}, 27Δ^{22E}, 27Δ⁵ e 27Δ⁰), C₂₈ (28Δ^{5,22E}, 28Δ^{22E}, 28Δ^{5,24(28)}, 28Δ²⁴⁽²⁸⁾, 28Δ⁵ e 28Δ⁰), C₂₉ (29Δ^{5,22E}, 29Δ^{22E}, 29Δ⁵ e 29Δ⁰) e esteróis 4α (4α30Δ^{22E}, 4αdim29Δ⁰ e 4α30Δ^{5,24(28)}). Os esteróis foram abreviados usando a terminação xΔy,z, onde x= número de carbonos, Δy,z posição da dupla ligação(s). A/B/C (28Δ⁵/29Δ^{5,22E}/29Δ⁵). 5α(H)-estanóis (Δ^{22E}, Δ⁰ e Δ²⁴⁽²⁸⁾) e Δ⁵-estenóis (Δ^{5,22E}, Δ⁵ e Δ^{5,24(28)}). Ver texto para maiores detalhes.

C₃₀ alkan-1,15- diol (diol) e C₃₀ alkyl-keto-1-ol (keto-ol).

Alquenonas C₃₇ e C₃₈ com 2 e 3 duplas ligações.

Os ácidos individuais dominantes entre os BRANCH foram o 10-metil- C_{16} (2,7%), iso e anteiso C_{15} (~2,5% cada) e os iso e anteiso C_{17} (menos que 2,0% cada). Os BRANCH apresentaram-se mais concentrados no inverno nas estações CF40, CF100 e UB100, no verão em UB40, e durante a primavera nas outras estações de Cabo Frio (Tabelas 3.1 e 3.2). O PUFA mais abundante foi o $C_{20:5\omega3}$ (2,4%), seguido por $C_{22:6\omega3}$ (1,7%), $C_{20:4\omega3}$ (1,2%) e contribuições menores de $C_{22:5\omega3}$, $C_{16:2}$ e $C_{18:2}$ (<1,0%). A presença de PUFA em sedimentos marinhos é associada ao aporte de material orgânico fresco e lábil derivado da produção fitoplancônica (e.g. Parrish et al., 2005), embora o $C_{22:6\omega3}$ possa derivar de invertebrados marinhos (Sargent, 1976). A abundância de PUFA foi maior em CF40 e CF100 do que nas outras estações amostradas. Durante o verão em CF40 as concentrações de PUFA foram distintamente elevadas (Tabela 3.1) e principalmente relacionadas à alta concentração de $C_{20:5\omega3}$. Essa mesma tendência ocorreu em UB40, porém com magnitude inferior (Tabela 3.2).

3.4.3. Álcoois

Os álcoois saturados de cadeia curta (SCOH, C_{16OH} ao C_{22OH}) foram mais abundantes em relação aos álcoois de cadeia longa (LCOH, do C_{24OH} ao C_{30OH}), respectivamente contribuindo com 8,9% e 4,7% do total de neutros. O fitol foi o álcool mais abundante (10,4%) e, especialmente, nas estações CF40, CF100 e UB40 as concentrações foram superiores aos SCOH ou LCOH (Tabelas 3.1 e 3.2). Em contrapartida, as estações CF250, CF500 e UB100 apresentaram concentrações de SCOH mais elevadas em relação ao fitol ou LCOH, com exceção da UB100 no inverno (Tabelas 3.1 e 3.2). O fitol deriva da hidrólise da molécula de clorofila-*a* (ver Rontani & Volkman, 2003) e é considerado um indicador não específico do aporte de material fitoplancônico nos sedimentos (Wakeham et al., 2002). As variações espaciais dos álcoois marinhos versus terrestres através da razão $\Sigma Mar / \Sigma Terr$ (ΣMar representado por fitol e SCOH; e $\Sigma Terr$ pelos LCOH) encontram-se presentes nas Tabelas 3.1 e 3.2. As estações CF40, UB40 e UB100 mostraram os maiores valores, enquanto as estações CF100, CF250 e CF500 mostraram os valores mais baixos para a razão $\Sigma Mar / \Sigma Terr$.

3.4.4. Esteróis

A composição de esteróis nos sedimentos superficiais estudados foi dominada pelos C_{27} (21,2% dos neutros totais), seguidos pelos esteróis C_{28} (16,5%), C_{29} (15,4%), os 4 α -metil-esteróis (7,1%) e C_{26} (2,8%). O cholest-5-en-3 β -ol (16,3% do total de esteróis, 27 Δ^5), seguido pelo 24-ethylcholest-5-en-3 β -ol (29 Δ^5) e o 24-methylcholest-5,22E-dien-3 β -ol

($28\Delta^{5,22E}$), representando ~10% cada, foram os compostos individuais mais abundantes entre os esteróis (Tabela 3.3). O cholesta-5,22E-dien-3 β -ol ($27\Delta^{5,22E}$, 7,4%), o 4 α ,23,24-trimethylcholest-22-en-3 β -ol ($30\Delta^{22}$, 6,2%) e o 24-ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol ($29\Delta^{5,22E}$, 5,9%) foram também abundantes nas amostras (Tabela 3.3).

As estações localizadas na plataforma continental de Cabo Frio apresentaram as maiores concentrações de esteróis C_{26} , C_{27} e C_{28} , especialmente os esteróis 24-methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,24(28)}$) e 24-methylcholest-5-en-3 β -ol ($28\Delta^5$) (Tabela 3.3). As estações CF100, CF500 e UB100 mostraram concentrações elevadas para os esteróis C_{29} , com um pico distinto de $29\Delta^5$ em CF500 durante a primavera (Tabela 3.3). As concentrações médias de $30\Delta^{22}$ foram maiores em CF100 se comparadas com as demais estações.

Em geral, diferentemente dos ácidos graxos, bactérias não sintetizam esteróis, apesar das estruturas moleculares dos esteróis poderem ser drasticamente modificadas por estes microorganismos através da hidrogenação de estenóis a estanóis (e.g. Nishimura et al., 1982). A conversão estenóis a estanóis, mediada principalmente por bactérias, é um processo anaeróbico que ocorre nas interfaces óxicas-anóxicas da coluna de água ou sedimentos (e.g. Gagosian et al., 1980; Wakeham, 1989). De acordo com Wakeham (1989) valores da razão estanol/estenol variam entre 0,6 a 1,2 em águas subóxicas e anóxicas. Os resultados encontrados no presente estudo para a razão estanol/estenol oscilaram entre 0,3 a 0,6, com média de 0,4, aparentemente indicando sedimentos bem oxigenados. Valores elevados ocorreram durante o inverno, especialmente em Cabo Frio, sendo a tendência oposta foi observada no verão em estações de plataforma continental (Tabelas 3.1 e 3.2).

3.4.5. C_{30} -diol, C_{30} -queto-ol e alquenonas

O C_{30} alkan-1,15- diol (C_{30} -diol) e o C_{30} alkyl-keto-1-ol (C_{30} -keto-ol) (Tabelas 3.1 e 3.2) foram componentes menores da fração neutra, representando em média 0,9% e 2,2% dos lipídios neutros totais, respectivamente. As concentrações de C_{30} -diol e C_{30} -keto-ol foram elevadas em CF100, CF500 e UB100 e, exceto para UB100, os maiores valores estiveram associados à primavera (Tabelas 3.1 e 3.2). As mesmas estações mostraram também concentrações mais elevadas para alquenonas em relação às outras estações. As concentrações de alquenonas foram maiores durante a primavera para a maioria das estações, com exceção de CF40 e UB100 (Tabelas 3.1 e 3.2). A mudança temporal mais marcante na concentração de alquenonas foi observada em CF500 na primavera, a qual apresentou um aumento de 10 vezes em relação ao inverno (Tabela 3.1).

Tabela 3.3. Concentrações dos principais esteróis ($\mu\text{g/g COT}$) nos sedimentos superficiais estudados. Abreviações encontram-se detalhadas nas Tabelas 3.1 e 3.2 e ao longo do texto.

	$27\Delta^{5,22E}$	$27\Delta^5$	$28\Delta^{5,22E}$	$28\Delta^{5,24(28)}$	$28\Delta^5$	$29\Delta^{5,22E}$	$29\Delta^5$	$4\alpha 30\Delta^{22E}$
CF40wi	42,7	144,2	55,7	29,3	26,8	24,7	45,8	19,2
CF40su	75,0	353,7	80,4	27,9	34,4	32,0	62,9	65,3
CF40sp	69,1	151,2	77,7	44,1	63,8	43,4	70,0	52,8
CF100wi	34,9	46,7	45,0	20,5	28,0	31,8	38,6	45,6
CF100su	85,3	234,0	107,1	41,7	58,1	62,9	110,1	84,4
CF100sp	159,8	369,9	211,4	89,1	128,8	131,3	208,1	163,8
CF250wi	22,9	35,2	64,0	7,5	10,5	21,4	28,4	22,7
CF250sp	50,8	108,6	67,9	14,4	23,7	48,7	93,0	32,6
CF500wi	19,6	21,3	18,0	3,6	6,3	13,6	41,6	11,4
CF500sp	83,6	133,4	94,1	22,4	34,3	70,6	205,9	68,9
UB40wi	20,4	43,2	28,8	9,5	15,0	19,7	20,7	16,9
UB40su	54,5	81,3	71,1	18,9	33,0	36,3	73,2	30,9
UB40sp	53,6	94,7	69,7	26,7	40,7	46,8	58,3	47,1
UB100wi	68,7	158,7	95,8	29,8	42,8	67,4	84,7	60,4
UB100su	74,9	261,7	97,3	27,4	37,9	56,7	121,2	49,5
UB100sp	30,6	45,4	37,9	11,8	19,3	31,3	34,2	40,5

3.4.6. Análises de Correlação

Correlações significativamente positivas foram encontradas para diversos marcadores marinhos, como, por exemplo, o fitol que apresentou correlação com os compostos derivados de diatomáceas C_{14} , $C_{16:2}$, $C_{16:1\omega 7}$, $C_{20:5\omega 3}$, além dos esteróis $28\Delta^{5,24(28)}$ e $28\Delta^5$ (Tabela 3.4) (Volkman, 1986; Dunstan et al., 1994; Volkman et al., 1998), indicando o aporte de material altamente lábil nos sedimentos. Embora não correlacionado com os principais marcadores de diatomáceas, o $27\Delta^5$ apresentou correlação significativa com os compostos $C_{18:1\omega 9}$, $C_{20:5\omega 3}$ e $C_{22:6\omega 3}$, o que evidencia a importância do zooplâncton no retrabalhamento da MO de origem fitoplanctônica (Tabela 3.4) (Sargent, 1976; Gagosian et al., 1980), já que estes marcadores estiveram presentes em elevadas concentrações nos sedimentos superficiais da região estudada (Tabelas 3.1, 3.2). Os ácidos de origem bacteriana da série C_{15} de cadeias ramificada e saturada (Parkes & Taylor, 1983), demonstraram correlações positivas com a matéria orgânica lábil (fitol e $28\Delta^5$) e com os SCFA (Tabela 3.4). Já os marcadores de bactérias 10-Metil- C_{16} e os ácidos da série C_{17} foram correlacionados com o material refratário, como por exemplo, LCFA, LCOH, os esteróis C_{29} e estanóis. Estas correlações encontradas entre os marcadores de bactérias e elementos lábeis e refratários da MO sedimentar demonstram a importância desses organismos no processo de degradação da MO de diferentes qualidades nos sedimentos da CSEB. Os biomarcadores de microalgas C_{30} -keto-ol e o esterol $30\Delta^{22E}$ (eustigmatofíceas e dinoflagelados, respectivamente; ver Volkman, 1986 e Volkman et al., 1999) apresentaram correlações positivas entre si.

Tabela 3.4. Análise de correlação com 38 lipídios individuais ou grupo de compostos. Em negrito correlações positivas significativas, com níveis de confiança em itálico ($\alpha=0.05$) e sublinhado ($\alpha=0.01$). Ver abreviações dos compostos nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3.

	C ₁₄	iC ₁₅	aC ₁₅	C ₁₅	C _{16:2}	C _{16:1ω7}	C ₁₆	10Me (C ₁₆)	iC ₁₇	aC ₁₇	C ₁₇	C _{18:2}	C _{18:1ω9}	C _{18:1ω7}	C ₁₈	C _{20:4ω3}	C _{20:5ω3}	C ₂₀	C _{22:6ω3}
C ₁₄	1																		
iC ₁₅	<u>0.74</u>	1																	
aC ₁₅	<u>0.72</u>	<u>0.96</u>	1																
C ₁₅	<u>0.78</u>	<u>0.88</u>	<u>0.90</u>	1															
C _{16:2}	0.41	0.32	0.39	<u>0.56</u>	1														
C _{16:1ω7}	<u>0.54</u>	0.29	0.31	<u>0.53</u>	0.41	1													
C ₁₆	<u>0.59</u>	<u>0.78</u>	<u>0.76</u>	<u>0.79</u>	0.35	0.44	1												
10Me(C ₁₆)	-0.39	0.07	0.05	0.02	-0.06	-0.06	0.30	1											
iC ₁₇	-0.28	0.17	0.08	-0.14	0.08	-0.31	0.00	0.18	1										
aC ₁₇	-0.27	0.21	0.24	0.25	0.09	0.11	0.46	<u>0.77</u>	0.24	1									
C ₁₇	-0.70	-0.43	-0.43	-0.60	-0.45	-0.66	-0.63	0.27	0.16	-0.11	1								
C _{18:2}	0.22	-0.01	0.11	0.30	<u>0.78</u>	<u>0.53</u>	0.16	-0.19	-0.02	0.03	-0.46	1							
C _{18:1ω9}	-0.33	-0.51	-0.57	-0.44	-0.23	0.20	-0.34	-0.06	-0.02	-0.11	-0.02	0.06	1						
C _{18:1ω7}	-0.47	-0.51	-0.52	-0.51	-0.07	-0.01	-0.06	0.37	0.04	0.32	0.05	0.11	0.34	1					
C ₁₈	-0.80	-0.61	-0.58	-0.76	-0.54	-0.79	-0.54	0.29	0.24	0.08	<u>0.65</u>	-0.44	0.04	0.33	1				
C _{20:4ω3}	0.39	0.17	0.18	0.17	0.01	0.31	0.02	-0.04	-0.27	-0.04	-0.23	-0.10	-0.34	-0.22	-0.28	1			
C _{20:5ω3}	0.27	-0.04	-0.10	0.13	0.09	<u>0.69</u>	0.18	-0.16	-0.37	-0.24	-0.34	0.25	<u>0.60</u>	0.04	-0.57	-0.08	1		
C ₂₀	-0.43	-0.36	-0.30	-0.28	0.00	-0.56	-0.57	-0.14	0.09	-0.20	<u>0.56</u>	0.01	-0.22	-0.34	0.46	-0.21	-0.41	1	
C _{22:6ω3}	-0.18	-0.29	-0.36	-0.29	-0.23	0.00	-0.36	-0.16	-0.21	-0.50	0.47	-0.11	<u>0.48</u>	-0.07	-0.09	-0.36	<u>0.59</u>	0.16	1
SCFA	<u>0.64</u>	<u>0.76</u>	<u>0.77</u>	<u>0.65</u>	0.12	-0.01	<u>0.71</u>	0.00	-0.02	0.10	-0.42	-0.07	-0.64	-0.35	-0.21	0.05	-0.27	-0.19	-0.48
LCFA	-0.67	-0.60	-0.56	-0.65	-0.29	-0.74	-0.83	-0.18	0.25	-0.17	<u>0.64</u>	-0.24	0.03	-0.05	<u>0.70</u>	-0.14	-0.58	<u>0.76</u>	0.03
MUFA	-0.20	-0.51	-0.52	-0.35	0.01	0.45	-0.13	-0.05	-0.16	0.06	-0.31	0.26	<u>0.61</u>	<u>0.65</u>	-0.09	0.08	<u>0.49</u>	-0.48	0.04
FitoI	<u>0.58</u>	0.37	0.44	<u>0.61</u>	<u>0.49</u>	<u>0.74</u>	0.35	-0.09	-0.41	0.00	-0.44	0.35	0.04	-0.32	-0.79	0.38	<u>0.57</u>	-0.29	0.12
26Δ ^{5,22}	0.09	0.07	0.20	0.23	0.32	0.40	0.10	-0.07	-0.22	-0.01	0.02	0.21	-0.08	0.01	-0.32	-0.11	0.28	-0.13	0.19
27Δ ^{5,22}	-0.03	-0.10	-0.19	-0.20	0.12	0.08	-0.34	-0.40	<u>0.49</u>	-0.32	0.01	0.10	0.30	0.02	-0.05	-0.23	0.07	0.03	0.12
27Δ ⁵	-0.13	-0.36	-0.48	-0.37	-0.36	0.24	-0.41	-0.13	-0.22	-0.44	0.29	-0.12	<u>0.62</u>	0.05	-0.12	-0.05	<u>0.68</u>	-0.03	<u>0.85</u>
28Δ ^{5,22}	-0.31	-0.33	-0.28	-0.25	-0.07	-0.28	-0.16	-0.24	-0.12	-0.10	0.22	0.01	-0.27	0.24	0.25	-0.34	-0.17	0.32	0.07
28Δ ^{5,24(28)}	0.26	0.11	0.18	0.29	0.27	<u>0.59</u>	0.12	0.23	-0.41	0.18	-0.11	0.26	-0.10	-0.01	-0.48	<u>0.65</u>	0.28	-0.19	0.04
28Δ ⁵	<u>0.49</u>	0.40	0.47	<u>0.52</u>	0.44	<u>0.53</u>	0.17	-0.06	-0.24	0.05	-0.22	0.21	-0.31	-0.40	-0.63	<u>0.69</u>	0.13	-0.11	-0.11
29Δ ^{5,22}	-0.13	0.15	0.13	-0.05	-0.14	-0.56	-0.19	-0.25	<u>0.55</u>	0.02	0.17	-0.29	-0.42	-0.38	0.32	-0.04	-0.72	0.44	-0.41
29Δ ⁵	-0.08	-0.18	-0.23	-0.36	-0.04	-0.30	-0.38	-0.43	<u>0.53</u>	-0.34	-0.01	0.00	0.13	0.10	0.31	-0.21	-0.35	0.11	-0.22

	C ₁₄	iC ₁₅	aC ₁₅	C ₁₅	C _{16:2}	C _{16:1ω7}	C ₁₆	10Me (C ₁₆)	iC ₁₇	aC ₁₇	C ₁₇	C _{18:2}	C _{18:1ω9}	C _{18:1ω7}	C ₁₈	C _{20:4ω3}	C _{20:5ω3}	C ₂₀	C _{22:6ω3}
30Δ ²²	0.34	0.38	0.36	0.49	0.33	0.13	0.21	-0.34	0.03	-0.01	-0.36	0.32	-0.02	-0.46	-0.51	-0.07	0.06	0.01	0.00
C ₃₀ diol	-0.17	-0.10	-0.09	-0.13	0.37	-0.22	0.04	0.20	0.39	0.24	-0.11	0.36	-0.13	0.31	0.15	0.13	-0.33	0.06	-0.39
C ₃₀ keto-ol	-0.06	0.21	0.09	0.09	0.01	-0.26	-0.05	-0.12	0.54	0.23	-0.12	-0.17	0.01	-0.20	0.03	-0.09	-0.40	0.08	-0.33
Alquenonas	-0.11	-0.17	-0.17	-0.34	-0.30	-0.49	-0.12	-0.09	0.17	-0.14	0.00	-0.12	-0.10	0.23	0.52	-0.09	-0.51	-0.02	-0.38
LCOH	-0.41	-0.09	-0.06	-0.12	-0.08	-0.21	0.28	0.79	0.09	0.63	0.23	-0.02	-0.27	0.57	0.43	-0.13	-0.32	-0.03	-0.27
SCOH	0.01	0.20	0.21	0.12	-0.27	-0.39	0.21	0.14	-0.13	0.10	0.04	-0.59	-0.20	-0.30	0.27	-0.06	-0.18	0.06	-0.17
Estanoís	-0.24	0.29	0.38	0.30	0.18	-0.14	0.39	0.66	0.19	0.76	0.19	-0.03	-0.42	0.02	0.10	-0.05	-0.36	0.10	-0.32

Tabela 3.4. Continuação.

	SCFA	LCFA	MUFA	Fitol	26Δ ^{5,22}	27Δ ^{5,22}	27Δ ⁵	28Δ ^{5,22}	28Δ ^{5,24}	28Δ ⁵	29Δ ^{5,22}	29Δ ⁵	30Δ ²²	C ₃₀ diol	C ₃₀ Keto-ol	Alquen	LCOH	SCOH	Δ
SCFA	1																		
LCFA	-0.46	1																	
MUFA	-0.59	-0.16	1																
Fitol	0.01	-0.53	0.09	1															
26Δ ^{5,22}	-0.16	-0.21	0.19	0.45	1														
27Δ ^{5,22}	-0.31	0.23	0.19	-0.13	0.25	1													
27Δ ⁵	-0.57	-0.06	0.30	0.13	0.03	0.22	1												
28Δ ^{5,22}	-0.09	0.29	0.12	-0.38	0.38	0.07	-0.13	1											
28Δ ^{5,24(28)}	-0.17	-0.35	0.13	0.72	0.21	-0.32	0.21	-0.37	1										
28Δ ⁵	0.00	-0.25	-0.07	0.82	0.40	-0.08	-0.05	-0.30	0.81	1									
29Δ ^{5,22}	0.20	0.60	-0.44	-0.50	-0.22	0.33	-0.49	0.26	-0.54	-0.14	1								
29Δ ⁵	-0.02	0.42	0.03	-0.52	-0.20	0.77	-0.12	0.05	-0.59	-0.40	0.54	1							
30Δ ²²	0.14	-0.07	-0.12	0.16	-0.15	-0.07	-0.15	-0.07	-0.11	0.11	0.23	-0.11	1						
C ₃₀ diol	-0.05	0.14	0.11	-0.21	-0.50	-0.24	-0.38	-0.13	0.04	-0.07	0.08	0.05	0.19	1					
C ₃₀ keto-ol	0.02	0.35	-0.11	-0.31	-0.33	0.38	-0.32	-0.05	-0.44	-0.13	0.74	0.45	0.54	0.17	1				
Alquenonas	0.31	0.22	-0.06	-0.76	-0.58	-0.07	-0.31	0.04	-0.56	-0.66	0.30	0.53	-0.03	0.34	0.16	1			
LCOH	0.15	-0.11	-0.05	-0.38	-0.17	-0.50	-0.28	0.15	0.07	-0.31	-0.16	-0.30	-0.38	0.36	-0.26	0.26	1		
SCOH	0.37	0.04	-0.30	-0.03	-0.02	-0.39	-0.35	0.05	-0.35	-0.12	0.19	-0.24	-0.06	-0.19	0.04	0.03	-0.03	1	
Estanoís (Δ)	0.18	-0.01	-0.32	0.12	0.19	-0.45	-0.54	0.05	0.22	0.24	0.12	-0.50	-0.03	0.21	0.03	-0.31	0.57	0.27	1

Em contrapartida, os LCFA, que indicam aporte de material de origem terrestre (e.g. Eglinton & Hamilton, 1967; Cranwell, 1982), estiveram correlacionados significativamente com o esterol $29\Delta^{5,22E}$ e os ácidos saturados C_{18} e C_{20} (Tabela 3.4). Os SCFA associados à essa fração refratária da MO sedimentar podem ser consequência da degradação extensiva do material de plantas terrestres (ácidos graxos de cadeias muito longas $>C_{36}$) durante o transporte do continente para os sedimentos oceânicos. Os esteróis C_{29} são comumente descritos como os principais esteróis em plantas superiores (Goad & Goodwin, 1972; Huang & Meinschein, 1976) e os resultados da análise de correlação demonstram que, ao menos parcialmente, os esteróis $29\Delta^{5,22E}$ e $29\Delta^5$ nos sedimentos investigados possam ser originados de fontes continentais. Por outro lado, o $29\Delta^{5,22E}$ e o $29\Delta^5$ estiveram positivamente correlacionados com marcadores marinhos como o C_{30} -keto-ol e as alquenonas, respectivamente (Tabela 3.4), indicando que estes também podem ser derivados da produção fitoplanctônica.

3.4.7. Análise PCA

Esta análise demonstrou que 43,6% da variância total do conjunto de dados pode ser explicada por dois fatores principais. Estes fatores estão plotados contra as variáveis (i.e. biomarcadores lipídicos) e também contra os “scores” (i.e. estações oceanográficas) na Figura 3.2. O Fator 1 que explicou 25,8% da variância total apresentou valores positivos para compostos derivados da MO lábil, como PUFA, o ácido $C_{16:1\omega7}$ e o esterol $28\Delta^{5,24(28)}$, e compostos derivados da atividade bacteriana (os ácidos BRANCH C_{15} e SCFA) (Figura 3.2A). Já os valores negativos indicam uma composição refratária da MO sedimentar (presença de alquenonas e LCFA). O Fator 2 explicou 17,8% da variância dos dados e demonstrou a separação dos processos de retrabalhamento da MO por bactérias e organismos zooplanctônicos (Figura 3.2A).

Adicionalmente, o Fator 2 separou a MO que se deposita lentamente na coluna de água daquela que é transferida rapidamente através das pelotas fecais do zooplâncton ou agregados de células fitoplanctônicas (Elipses na Figura 3.2A). Esta conclusão foi baseada nos valores altamente negativos dos marcadores zooplanctônicos (e.g. $27\Delta^5$) e da associação destes com os marcadores de diatomáceas (e.g. $C_{20:5\omega3}$ e $28\Delta^{5,24(28)}$) no Fator 2 da PCA. Ao mesmo tempo, os marcadores para o fitoplâncton de tamanho reduzido (e.g. $30\Delta^{22E}$ de dinoflagelados e alquenonas de cocolitoforídeos) apresentaram valores positivos para o Fator 2 da PCA (Figura 3.2A). A partir dos resultados da PCA e da análise de correlação para os diversos

biomarcadores utilizados neste estudo, as principais fontes de MO foram sumarizadas na Tabela 3.5.

Figura 3.2. Análise de componentes principais (PCA). **A:** Projeção gráfica dos Fatores 1 e 2 da PCA. As elipses em negrito indicam: superior, a MO que se deposita lentamente da coluna de água em direção aos sedimentos; e inferior, a MO pelágica que é rapidamente transferida para o assoalho oceânico. **B:** Projeção dos “scores” na PCA (estações de coleta). As abreviações utilizadas são descritas durante o texto e nas Tabelas 3.1 e 3.2.

A PCA “scores” (Figura 3.2B) mostrou tendências claras quanto à composição da MO nas diferentes áreas estudadas. As estações localizadas na quebra de plataforma em Cabo Frio estiveram associadas a um material mais refratário. A estação CF500sp foi a única exceção e figurou entre as estações com qualidade de MO intermediária, como as estações da plataforma continental ao largo de Ubatuba e as estações CF40wi e CF100wi. A qualidade mais elevada da MO sedimentar foi observada na plataforma continental de Cabo Frio e na estação UB40su, indicando que o também verão é um período de alta produtividade planctônica na plataforma continental interna de Ubatuba (Figura 3.2B).

3.4.8. Principais fontes de matéria orgânica no sistema de ressurgência de Cabo Frio

A região costeira de Cabo Frio é considerada a principal zona de produtividade primária da CSEB (Gonzalez-Silveira et al., 2004). A dominância de diatomáceas durante o verão é notável, sendo que as espécies dominantes são *Chaetoceros* sp., *Pleurosigma* sp., *Asterionella glacialis*, *Skeletonema costatum*, *Nitzschia closterium* e *Leptocilindrus danicus* (Valentin et al., 1985). As altas concentrações de fitol, C_{16:1ω7}, C_{20:5ω3}, além dos esteróis C₂₈, principalmente o 28Δ^{5,24(28)}, durante as amostragens de verão e primavera podem ser atribuídas ao aporte de diatomáceas (Tabela 3.5). Estes resultados são diferenciados em relação aos outros locais investigados na CSEB e, portanto, é provável que a produção das diatomáceas durante o período de ressurgências na plataforma continental de Cabo Frio deva ser a fonte de material fitoplanctônico mais importante para a MO sedimentar do local. Contudo, os florescimentos de diatomáceas durante os eventos de ressurgência costeira são acompanhados por elevadas abundâncias do dinoflagelado heterotrófico *Noctiluca scintillans* (Kjørboe, 2003), os quais podem representar potenciais fontes do esterol 30Δ^{22E} encontrado em altas concentrações nos sedimentos superficiais de Cabo Frio (Tabela 3.3). Assim como o 30Δ^{22E}, as elevadas concentrações de alquenonas em CF100 evidenciam a complexidade do sistema quanto às fontes de MO derivadas da produção primária, provavelmente porque deve haver uma sucessão ecológica conspícua na comunidade planctônica de Cabo Frio, a qual não pôde ser observada pela escala temporal adotada neste estudo.

Além disso, os “blooms” de fitoplâncton em Cabo Frio são responsáveis pelo desenvolvimento de uma peculiar comunidade zooplânctônica, caracterizada por apresentar alta biomassa e baixa diversidade de espécies, com dominância de Thaliacea, Cladocera e Copepoda (Valentin & Moreira, 1978; Valentin & Monteiro-Ribas, 1993). Os copépodes *Calanoides carinatus*, *Ctenocalanus vanus* e *Paracalanus quasimodo* são considerados espécies oportunistas associadas à intrusão da ACAS na plataforma interna de Cabo Frio e

alimentam-se principalmente de diatomáceas (Lopes et al., 1999). Os principais marcadores zooplanctônicos ($27\Delta^5$, $C_{18:1\omega9}$, $C_{22:6\omega3}$) foram encontrados em maiores concentrações na plataforma de Cabo Frio principalmente no verão (Figura 3.3). Gonzalez-Rodriguez et al. (1992) afirmam que a eficiência de tomada de alimento pelo zooplâncton pode ser a principal causa da diminuição da biomassa fitoplanctônica após um evento de ressurgência costeira em Cabo Frio. As elevadas concentrações de biomarcadores zooplanctônicos e a associação destes com o material derivado de diatomáceas na PCA (Figura 2), evidenciam o importante papel do zooplâncton no transporte da MO de origem fitoplanctônica para os sedimentos superficiais de Cabo Frio.

Outro fator interessante no sistema costeiro de Cabo Frio é a dinâmica dos microorganismos bênticos. Em um trabalho anterior, Sumida et al. (2005), utilizando o método de quantificação da biomassa microbiana através do ATP, estimaram que os microorganismos respondiam ao eventos de florescimento fitoplanctônico em Cabo Frio com um aumento em biomassa durante o verão. Contudo o achado mais relevante foi que essa elevada biomassa poderia ser sustentada até 4 meses após um evento conspícuo de ressurgência costeira. O presente estudo mostrou que não somente as concentrações de ácidos derivados de bactérias foram maiores no inverno, como as contribuições relativas de bactérias para a MO sedimentar foram maiores neste período (Figura 3.3, Tabelas 3.1 e 3.2). Os valores da razão estanóis/estenóis (Tabela 3.1) estiveram acima dos valores comumente encontrados no plâncton (~ 0.05 - 0.1) (Morris & Culkin, 1977). Os números mais baixos da razão estanóis/estenóis ocorreram no inverno e, provavelmente, estão relacionados com o consumo do material remanescente (menor qualidade) da produção biológica em períodos de primavera e verão. Estes resultados podem também denotar que a maior atividade de bactérias no verão (MO mais lábil) pode acarretar o acúmulo de biomassa durante os meses de inverno (MO mais refratária), como observado em outros locais (Canuel & Martens, 1993). As bactérias possuem papel fundamental na modificação de estruturas lipídicas (e.g. redução de PUFA a MUFA e estanóis a estanóis, Harvey et al., 1987; Wakeham, 1995) e, neste trabalho, os marcadores bacterianos estiveram correlacionados com a MO de diferentes qualidades, evidenciando a importância destes organismos nas alterações da MO em sedimentos superficiais.

A elevada contribuição da MO autóctone em Cabo Frio contrasta com a relativamente baixa abundância de marcadores terrestres nos sedimentos superficiais. Porcentagens de contribuição de marcadores terrestres ($\Sigma LCFA \& LCOH$, Tabela 3.5) não atingiram 7% dos lipídios totais na plataforma continental de Cabo Frio, sendo que valores similares foram

encontrados nas demais regiões amostradas. Este resultado reflete a intensa produtividade biológica nas águas superficiais de Cabo Frio e o reduzido aporte fluvial em toda CSEB, a qual não apresenta nenhum estuário de grande expressão (Castro & Miranda, 1998).

3.4.9. Fontes de matéria orgânica em áreas de quebra de plataforma de Cabo Frio e na plataforma continental ao largo de Ubatuba

Em geral, as águas oceânicas influenciadas pela AT na CSEB são oligotróficas e dominadas pela produção do pico e nanoplâncton (e.g. Gaeta et al., 1999a; Susini-Ribeiro, 1999; Andrade et al., 2004). Dinoflagelados (principalmente *Ceratium*) e cocolitoforídeos (*Emiliana huxleyii* e *Gephyrocapsa oceanica*) são as espécies dominantes no ambiente oceânico (Brandini & Fernandes, 1996). De fato, os dados mostram uma reduzida contribuição do esterol $28\Delta^{5,24(28)}$ e a relativamente alta abundância de alquenonas (marcadores de cocolitoforídeos) no gradiente plataforma/quebra de plataforma em Cabo Frio. Este resultado concorda com o decréscimo acentuado na contribuição de diatomáceas em águas francamente oceânicas da costa SE do Brasil (e.g. Valentin et al., 1985; Brandini & Fernandes, 1996). Outro fator interessante é a reduzida qualidade da MO depositada nesses sedimentos, provavelmente refletindo o intenso retrabalhamento do material pelo bacterioplâncton durante os processos de sedimentação na coluna de água (e.g. Azam et al., 1983; Wakeham et al., 1997a).

As menores concentrações de biomarcadores lipídicos lábeis (tanto a MO derivada de fitoplâncton como a de zooplâncton) foram encontradas nas estações de quebra de plataforma no inverno associadas à baixa produtividade biológica de águas superficiais. Entretanto, um aumento considerável na concentração e uma modificação na composição dos biomarcadores ocorreu na primavera (Figura 3.3, Tabelas 1 e 3). A interrupção do estado oligotrófico em águas oceânicas da CSEB é gerada por perturbações físicas na coluna de água, causadas por eventos como a ressurgência de quebra de plataforma e os meandros e vórtices da CB, que injetam nutrientes na zona eufótica (e.g. Brandini, 1990; Metzler et al., 1997; Gaeta et al., 1999a). O aumento da concentração de lipídios nos sedimentos superficiais de quebra de plataforma durante a primavera esteve relacionado ao aumento considerável na abundância de esteróis C_{27} , C_{28} , C_{29} , $30\Delta^{22E}$ e alquenonas (Tabela 3.1). A fonte dos esteróis $28\Delta^{5,22}$ e $28\Delta^{5,24(28)}$ nas estações profundas de Cabo Frio pode estar ligado a produção de diatomáceas, porém em áreas oligotróficas estes marcadores são atribuídos a primnesiofíceas e criptofíceas (Volkman, 1986). Já as elevadas concentrações de esteróis C_{29} e a fraca correlação entre estes e os LCFA e LCOH parecem estar associadas à produção de cianobactérias (Tabela 3.5), dada

a importância desses produtores primários nas águas oligotróficas da AT (Susini-Ribeiro, 1999; Andrade et al., 2004). Portanto, os resultados sumarizam a possibilidade da formação de uma cadeia trófica pelágica consideravelmente produtiva durante eventos transientes de injeção de nutrientes na zona eufótica em áreas oceânicas, o que pode ser crucial para as características da MO sedimentar. É importante ressaltar que as baixas concentrações de fitol nos sedimentos de áreas de quebra de plataforma ao largo de Cabo Frio demonstram que a MO de origem pelágica não é dominada pela produtividade de diatomáceas (i.e. microalgas de elevadas biomassa e taxa de sedimentação) como nas áreas expostas ao fenômeno da ressurgência costeira de Cabo Frio.

De acordo com Aidar et al. (1993) os fitoflagelados dominam a comunidade fitoplanctônica da plataforma continental ao largo de Ubatuba, seguidos por diatomáceas e menores contribuições de dinoflagelados, cocolitoforídeos e cianobactérias. Apesar da abundância inferior em relação aos flagelados, as diatomáceas são responsáveis pelas elevadas taxas de produção primária e biomassa fitoplanctônica durante o verão, quando a ACAS se projeta em direção à costa resultando em um aporte de nitrato na zona eufótica de águas de plataforma em Ubatuba (Gaeta et al., 1995). O aumento das concentrações de biomarcadores fitoplanctônicos durante o verão pode ser atribuído ao florescimento de diatomáceas de grande porte como *Coscinodiscus concinnus* (Aidar et al., 1993) que afundam mais rapidamente na coluna de água. Além disso, em Ubatuba, “blooms” episódicos de dinoflagelados (Kutner & Sassi, 1978), ciliados (Owen et al., 1992) e *Trichodesmium* sp. (Gianesella-Galvão et al., 1995) foram observados na região em resposta à injeção de nutrientes durante o verão.

A maior parte dos marcadores fitoplanctônicos (PUFA, esteróis C₂₈, 30Δ^{22E} e alquenonas) estiveram presentes em elevadas concentrações durante o verão nos sedimentos superficiais de Ubatuba (Figura 3.3), confirmando a influência da ACAS nesse período. Entretanto, nesta região a elevada abundância de salpas (principalmente *Thalia democratica*) durante o verão (Katsuragawa et al., 1993; Matssura & Wada, 1994) pode explicar as altas concentrações de fitoesteróis e outros componentes lábeis nos sedimentos. Este organismo onívoro pode representar a maior fonte de 27Δ⁵ nos sedimentos de Ubatuba devido às altas taxas de ingestão e produção de pelotas fecais durante sua alimentação (Paffenhöfer & Lee, 1987). *Thalia democratica* alimenta-se preferencialmente de nanoflagelados e dinoflagelados ao invés de diatomáceas (Vargas & Madin, 2004), fato consistente com a biomassa dominante na plataforma interna de Ubatuba (Aidar et al., 1993).

Tabela 3.5. Identificação dos biomarcadores lipídicos, quanto às suas principais fontes para a área de estudo, baseada em análises de correlação e PCA.

Lipídios individuais ou grupos	Abreviações	Principal(is) fonte(s)*	Bibliografia
Ácidos Graxos & Álcoois			
Σ dos ácidos e álcoois de cadeia curta	ΣSCFA&SCOH	marinha não específica	Cranwell (1982)
Σ dos ácidos e álcoois de cadeia longa	ΣLCFA&LCOH	plantas superiores	Eglinton & Hamilton (1967); Cranwell (1982)
Σ dos ácidos ramificados	ΣBRANCH	bactérias	Parkes & Taylor (1983); Kaneda (1991)
C _{16:2} &C _{18:2}	C _{16&18} PUFA	diatomáceas e dinoflagelados	Volkman et al. (1989)
C _{16:1ω7}	C _{16:1ω7}	diatomáceas	Volkman et al. (1989)
C _{18:1ω7}	C _{18:1ω7}	bactérias	Parkes & Taylor (1983)
C _{18:1ω9}	C _{18:1ω9}	zooplâncton	Sargent (1976)
C _{20:5ω3}	C _{20:5ω3}	diatomáceas	Dunstan et al. (1994)
C _{22:6ω3}	C _{22:6ω3}	fauna marinha e dinoflagelados	Sargent (1976); Mansour et al. (1999)
Fitol	Fitol	fitoplâncton	Rontani & Volkman (2003)
Esteróis			
24-norcholesta-5,22(E)-dien-3β-ol	26Δ ^{5,22E}	dinoflagelados e diatomáceas	Leblond & Chapman (2002); Volkman (2003)
cholesta-5,22(E)-dien-3β-ol	27Δ ^{5,22E}	fauna marinha e fitoplâncton	Volkman (1986); Barrett et al. (1995)
cholest-5-en-3β-ol	27Δ ⁵	fauna marinha e fitoplâncton	Volkman (1986); Harvey et al. (1987)
24-methylcholesta-5,22(E)-dien-3β-ol	28Δ ^{5,22E}	prymnesiofíceas, criptofíceas e diatomáceas	Goad et al. (1983); Volkman (1986); Véron et al. (1998)
24-methylcholesta-5,24(28)-dien-3β-ol	28Δ ^{5,24(28)}	principalmente diatomáceas	Barrett et al. (1995); Volkman et al. (1998)
24-methylcholest-5-en-3β-ol	28Δ ⁵	plantas superiores, fitoplâncton (prasinofíceas e diatomáceas)	Volkman (1986); Volkman et al. (1994)
24-ethylcholesta-5,22(E)-dien-3β-ol	29Δ ^{5,22E}	plantas superiores, fitoplâncton	Goad & Goodwin (1972); Nichols et al. (1982); Volkman (1986)
24-ethylcholest-5-en-3β-ol	29Δ ⁵	plantas superiores, fitoplâncton (cianobactérias)	Goad & Goodwin (1972); Nichols et al. (1982); Volkman (1986)
4α,23,24-trimethylcholest-22(E)-en-3β-ol	30Δ ^{22E}	principalmente dinoflagelados	Boon et al. (1979); Nichols et al. (1984); Mansour et al. (1999)
C₃₀-diol & C₃₀-keto-ol	Diol&keto-ol	eustigmatofíceas	Volkman et al. (1999)
Alquenonas C₃₇ & C₃₈	Alquenonas	cocolitoforídeos	Conte et al. (1994)

* os compostos identificados neste estudo são dominantes, porém não exclusivos das fontes determinadas.

3.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O aporte de MO alóctone no sistema de ressurgência da porção sudeste do Oceano Atlântico é relacionado ao transporte atmosférico e fluvial, principalmente em locais próximos ao Rio do Congo (e.g. Schefuß et al., 2004). Em contraste, a ausência de rios de grande porte ou estuários de grande expressão no lado sudoeste do Atlântico, mais especificamente na CSEB, faz com que a contribuição de MO terrestre nos sedimentos

superficiais seja negligenciável (<10% dos biomarcadores lipídicos do presente estudo). Em locais de aporte continental elevado, trabalhos apontam contribuições relativas >80% de MO terrestre para a fração lipídica, como na plataforma adjacente ao Rio Amazonas (Fernandes et al., 1999) e no Oceano Ártico (Belicka et al., 2004). Assim como para a fração orgânica terrestre, a plataforma continental SE do Brasil recebe influência muito reduzida na deposição de sedimentos continentais (Mahiques et al., 2004), sendo os processos atuais de sedimentação mais relacionados com a produção de MO de origem autóctone.

Figura 3.3. Concentrações de biomarcadores lipídicos (mg/g COT) em sedimentos superficiais das plataformas continentais de Cabo Frio e Ubatuba e da região de quebra de plataforma de Cabo Frio durante três períodos estudados (Inverno de 2001, Verão de 2002 e Primavera de 2002). **PP** (produtores primários: ácidos $C_{16:1\omega7}$, $C_{20:5\omega3}$, $C_{20:4\omega3}$, fitol, esteróis C_{26} , C_{28} , $30\Delta^{22E}$, alquenonas, dióis e keto-ols), **Zoo** (marcadores zooplânctônicos: $27\Delta^5$, $C_{18:1\omega9}$, $C_{22:6\omega3}$), **Bac** (marcadores de bactérias: *BRANCH*), **ΣTerr** (aporte terrestre: LCFA e LCOH) e **NS** (não específicos: os demais biomarcadores).

Os sedimentos da plataforma continental de Cabo Frio recebem uma MO altamente lábil derivada especialmente da produção de diatomáceas e do zooplâncton durante os meses de verão e primavera. A característica mais marcante desse sistema é o acoplamento dos processos de produção e exportação da MO quando a ACAS aflora nas águas superficiais. Durante eventos de ressurgência costeira, diatomáceas, as quais formam agregados de

detritos, e as pelotas fecais do zooplâncton (principalmente os copépodes) são os mecanismos mais efetivos de transporte de MO lábil para os sedimentos de Cabo Frio. Na amostragem realizada durante o inverno, os sedimentos caracterizaram-se por apresentar concentrações e qualidade de biomarcadores lipídicos inferiores aos outros períodos devido, principalmente, às fontes de MO que se assemelharam com áreas menos produtivas (Figura 3.2). A transição entre águas pobres em nutrientes e a presença da ACAS é fundamentalmente marcada pela sucessão de microalgas de pequeno porte (i.e. nanoflagelados) para a dominância de espécies de grande porte (i.e. diatomáceas) na região costeira de Cabo Frio (Valentin et al., 1985). Portanto, o inverno é caracterizado pela baixa biomassa fitoplanctônica e pela deposição mais lenta de MO nos sedimentos superficiais. Adicionalmente, a elevada contribuição de bactérias durante o inverno, provavelmente refletiu o consumo da MO remanescente produzida durante o verão e o aumento da biomassa durante os meses em que a ressurgência não atua com grande intensidade. Esta mesma tendência também se repete para estações ao largo de Ubatuba e de quebra de plataforma.

A principal diferença do sistema de ressurgência costeira de Cabo Frio em relação às outras áreas investigadas é a qualidade da MO sedimentar. A alta produtividade pelagial e a rápida transferência de MO fresca e lábil para os sedimentos fazem com que as concentrações e a composição de biomarcadores sejam diferenciadas nesta região. Diatomáceas são provavelmente as fontes de PUFA e dos esteróis C₂₈, além de potencialmente poderem contribuir com as altas concentrações de 27 Δ^5 e 29 Δ^5 (e.g. *Asterionella gracialis*, Barrett et al., 1995), considerados marcadores clássicos para o zooplâncton (Gagosian et al., 1980) e plantas terrestres (Huang & Meinschein, 1976), respectivamente. Dentre os diversos marcadores possíveis para diatomáceas, o esterol 28 $\Delta^{5,24(28)}$ é o mais preciso para os sedimentos estudados. Outra diferença marcante é a complexa sucessão fitoplanctônica de Cabo Frio, além das altas taxas de herbivoria exercidas pelo zooplâncton (Gonzalez-Rodriguez et al., 1992). Como os eventos de ressurgência são efêmeros e altamente episódicos é difícil afirmar que este sistema seja dominado pelo aporte de MO derivada de diatomáceas, já que marcadores de dinoflagelados e cocolitoforídeos contribuíram substancialmente para a MO sedimentar.

Em regiões mais profundas de Cabo Frio, por exemplo, a baixa concentração de fitol, mesmo no período mais produtivo, reflete a produção primária dominada por organismos de pequeno porte (e.g. fitoflagelados e cianobactérias) que afundam lentamente na coluna de água. Neste locais as elevadas abundâncias relativas de alquenonas, 28 $\Delta^{5,22E}$ e 29 Δ^5 na

primavera podem ser potencialmente atribuídas a cocolitoforídeos, primnesiofíceas ou criptofíceas e cianobactérias, respectivamente (Tabela 3.5).

Áreas de plataforma continental de Ubatuba são influenciadas pela ressurgência da ACAS em sub-superfície que produz a termoclina de verão (20-50 m de profundidade), injetando nutrientes na zona eufótica (Castro-Filho et al., 1987; Aidar et al., 1993; Gaeta et al., 1995; Braga & Müller, 1998). Os sedimentos coletados durante o verão em Ubatuba foram caracterizados pelo aumento de marcadores de diatomáceas e pela presença de material lábil nos sedimentos. Mesmo com o aparecimento de diatomáceas durante o verão, as espécies que ocorrem em Ubatuba são de pequeno porte (Gaeta et al., 1995), e, portanto, há grande chance das salpas, de fato, servirem como principal canalizador da produção fitoplanctônica para os sedimentos. Em Ubatuba, os esteróis C_{28} , inclusive o abundante $28\Delta^{5,22E}$, são provavelmente relacionados aos nanoflagelados fitoplanctônicos que dominam a biomassa local (Aidar et al., 1993). Já os esteróis C_{27} originam-se principalmente de salpas que rapidamente consomem a MO fitoplanctônica e a exportam para os sedimentos superficiais. Porém, a magnitude e intensidade de exportação de MO é relativamente inferior às observadas em Cabo Frio.

O acoplamento temporal de processos físicos nas águas superficiais de Cabo Frio, caracterizado pela observação simultânea de eventos de ressurgência costeira e formações de vórtices na região oceânica (Calado et al., 2006), produz padrões complexos na composição de MO em sedimentos superficiais no limite norte da CSEB. A distribuição de biomarcadores lipídicos demonstrou que a ACAS influencia de maneira decisiva na produção de MO altamente lábil (i.e. derivada principalmente de diatomáceas) nas águas superficiais da plataforma interna. Adicionalmente, eventos transientes de injeção de nutrientes via perturbações físicas podem gerar um aumento considerável na produtividade biológica pelagial da quebra de plataforma ao largo de Cabo Frio, e conseqüentemente, na concentração de biomarcadores lipídicos nos sedimentos dessas regiões (comparáveis à plataforma continental de Ubatuba). Contudo, a composição da comunidade fitoplanctônica e os mecanismos de exportação da MO autóctone para os sedimentos superficiais da plataforma continental de Cabo Frio são discrepantes em relação às outras áreas investigadas.

CAPÍTULO 4

Caracterização de biomarcadores lipídicos nos sedimentos da plataforma continental ao largo de Santos e de Cabo Frio

Abstract

This paper aimed to describe the sources and alterations of the organic matter in surface sediments of the northern and central sectors of the SE Brazilian continental shelf (SEBCS) through the analysis of major lipid classes. Sampling was conducted in the continental shelf adjacent to the Santos estuary, in a depth range of 20 to 100 m, and also in a time-series station at Cabo Frio (66 m depth). In the northern sector of the SEBCS, sediments from Cabo Frio upwelling system showed the highest concentrations of biomarkers, as a consequence of a higher biological productivity in the water column compared to the other areas. The concentration and relative contribution of marine lipid biomarkers varied spatially in the central sector of the SEBCS, mainly as a function of the proximity from the Santos estuary. Terrestrial markers input to the continental shelf off Santos is also closely related to the estuarine system, and the exported materials from one of the largest estuaries in the SE Brazilian coast have only local implications. The results confirmed that Cabo Frio is the most productive area in the northern sector, and that in order to understand the processes of production and preservation of carbon in the SEBCS, sources of organic matter in areas influenced by the subtropical shelf front (further south from Santos) will have to be investigated.

Resumo

Este Capítulo visou descrever as fontes e alterações da matéria orgânica em sedimentos superficiais dos setores norte e central da plataforma continental sudeste do Brasil (PCSEB) através da análise das principais classes lipídicas. As coletas foram realizadas na plataforma continental adjacente ao estuário de Santos (em profundidades de 20 a 100 m) e durante uma série temporal de amostragens em Cabo Frio (66 m de profundidade). No setor norte da PCSEB, os sedimentos de Cabo Frio mostraram as mais altas concentrações de biomarcadores lipídicos refletindo a elevada produção biológica das águas desse sistema. A concentração e abundância relativa de marcadores marinhos variaram espacialmente no setor central da PCSEB, principalmente em função da proximidade do estuário de Santos. O aporte da matéria

orgânica de origem terrestre na plataforma continental ao largo de Santos parece também estar associada ao sistema estuarino, porém a exportação deste material por um dos maiores estuários da costa sudeste brasileira possui apenas efeito local. Os resultados confirmaram Cabo Frio como a zona de maior produtividade pelágica do setor centro-norte da PCSEB, entretanto recomenda-se o estudo de áreas de sedimentação atual importantes, como áreas influenciadas pela frente costeira subtropical no setor sul da PCSEB, para a melhor compreensão dos processos de produção e preservação de carbono orgânico nessa região.

4.1. INTRODUÇÃO

A deposição e a preservação da matéria orgânica são maiores nos sedimentos costeiros do que em qualquer outro ambiente oceânico (Hedges & Keil, 1995). Portanto, as informações sobre os processos que controlam a chegada do material orgânico nos sedimentos recentes da plataforma continental, assim como o reflexo das assinaturas deste aporte, são fundamentais para o entendimento dos ciclos biogeoquímicos globais. Variações espaciais e temporais na produtividade dos sistemas costeiros dificultam o entendimento dos processos que contribuem para a preservação da matéria orgânica (MO) nos sedimentos costeiros. Além disso, a MO pode originar-se de uma gama de fontes marinhas e terrestres, as quais variam em um espectro de reatividade, abrangendo compostos lábeis (diatomáceas e pelotas fecais do zooplâncton) e compostos refratários (material de origem terrestre) (e.g. Wakeham & Canuel, 2006).

Embora os lipídios representem, em geral, menos de 1% do carbono orgânico total em sedimentos marinhos, estes vêm sendo amplamente utilizados para acessar o balanço entre o aporte de material alóctone (terrestre) e autóctone (marinho) nos oceanos (e.g. Wakeham et al., 1997b). A relativa preservação em ambientes aquáticos (i.e. insolubilidade) e a diversidade estrutural fazem dos lipídios excelentes biomarcadores (Volkman, 1986; Volkman et al., 1998; Parrish et al., 2000; Volkman, 2006). Entretanto, limitações existem quanto ao uso de biomarcadores para designar fontes específicas (e.g. grupos de organismos ou até material terrestre versus marinho), principalmente em misturas complexas como sedimentos costeiros. Porém, o estudo de uma variedade de classes lipídicas (e.g. ácidos graxos, esteróis, álcoois) permite o reconhecimento das principais fontes da matéria orgânica em sedimentos oceânicos (e.g. Wakeham et al., 2002; Belicka et al., 2004; Gogou & Stephanou, 2004).

A plataforma continental sudeste do Brasil é marcada por uma distinção na produtividade das águas superficiais: ao norte a ressurgência de Cabo Frio que imprime um regime de

elevada produtividade fitoplanctônica (Silveira et al., 2000; Valentin et al., 1984); ao centro águas oligotróficas influenciadas pela ressurgência de quebra de plataforma (Metzler et al., 1997; Campos et al. 2000); e ao sul a presença da frente costeira (fria e rica em nutrientes) proveniente da região subtropical (Piola et al., 2000; Mahiques et al., 2004; Gonzalez-Silveira et al., 2004). O objetivo deste Capítulo foi estudar os processos produção, transporte e deposição da matéria orgânica nos sedimentos superficiais da plataforma continental ao largo do estuário de Santos e uma estação-fixa amostrada em Cabo Frio através da caracterização molecular de lipídios.

4.2. ÁREA DE ESTUDO

A plataforma continental sudeste da costa brasileira, de modo geral, é influenciada pela mistura de três massas de água principais: a Água Tropical (AT) que é caracterizada pelos altos valores de temperatura e salinidade ($T > 20^{\circ}\text{C}$ e $S > 36,40$) da Corrente do Brasil; a Água Central do Atlântico Sul (ACAS), relativamente fria ($T < 20^{\circ}\text{C}$ e $S < 36,40$); e a Água Costeira (AC) resultante da mistura da água doce de origem continental e as águas da plataforma continental adjacente (Miranda, 1982; Castro & Miranda, 1998). Nas proximidades de Cabo Frio, a AT flui próxima ao talude continental, menos de 200 m de profundidade, devido ao estreitamento abrupto da plataforma (a isóbata de 100 m encontra-se a 7 km de distância da costa) (Castro & Miranda, 1998; Campos et al., 2000). Neste local, há também uma brusca mudança na orientação da linha de costa de NE-SW para E-W que fazem com que os ventos N-NE, característicos do local, soprem paralelamente à costa (Campos et al., 2000; Silveira et al., 2000; Rodrigues & Lorenzzetti, 2001; Mahiques et al., 2002). Sob ventos prevalecentes de NE, a ressurgência da ACAS em superfície ocorre da plataforma interna até 300 km para fora da costa durante o início da primavera, estendendo-se após o final do verão (Miranda, 1982; Lorenzzetti & Gaeta, 1996; Rodrigues & Lorenzzetti, 2001). A produtividade biológica do sistema nas águas superficiais é notavelmente maior que nos demais setores da costa SE do Brasil (Valentin et al., 1987; Matssura, 1986; Valentin, 1994; Gonzalez-Silveira et al., 2004).

Em outros locais da costa sudeste, a plataforma continental é mais larga, possuindo uma extensão de aproximadamente 120 km (Castro-Filho et al., 1987; Castro & Miranda, 1998), dificultando assim o transporte da ACAS em direção à costa. Em Ubatuba, por exemplo, Castro-Filho et al. (1987) identificaram a presença da ACAS na camada de fundo da plataforma interna pela presença de uma termoclina bem marcada (entre 20 e 50 m) durante os meses de novembro a março (período em que os ventos NE são predominantes). Como descrito por Campos et al. (1995), esses eventos podem ser facilitados pela ressurgência de

quebra de plataforma que empurra a ACAS do talude em direção à plataforma. As implicações biológicas da presença da ACAS na zona eufótica são marcantes e caracterizadas principalmente pelo aumento da produção primária e secundária na coluna de água (e.g. Aidar et al., 1993). No inverno, a AT domina a camada superficial na plataforma externa, e a plataforma interna é ocupada principalmente pela AC, sendo que há um recuo da ACAS em direção ao talude (Castro-Filho et al., 1987). Porém, a maior interação entre a AC e AT no verão pode ser responsável pelo aporte de material particulado da costa em direção ao largo por consequência do transporte de Eckman (Mahiques et al., 2005).

Segundo Mahiques et al. (2004), a Ilha de São Sebastião representa um divisor entre os setores norte e sul da plataforma sudeste do Brasil. A região de Santos, portanto, ocupa uma porção central segundo esta divisão. Ao sul de Santos, as características da plataforma continental em termos de sedimentação atual modificam-se distintamente (Mahiques et al., 2004). O setor sul da plataforma continental sudeste brasileira é influenciado pela frente subtropical de plataforma proveniente da Lagoa dos Patos (Piola et al., 2000), geralmente durante os meses de inverno. Além do transporte de material orgânico e inorgânico oriundos do sul do país, a corrente costeira é reconhecidamente um fator que intensifica a produtividade fitoplanctônica local devido às elevadas concentrações de nutrientes de suas águas (Mahiques et al., 2004).

4.3. MÉTODOS

As amostras deste trabalho foram coletadas durante a primeira etapa BENTOS do projeto *A influência do complexo estuarino da Baixada Santista sobre o ecossistema de plataforma continental adjacente* (ECOSAN) realizada em agosto de 2005 (Figura 4.1). As amostras de Cabo Frio foram coletadas na etapa SEDTRAP em fevereiro de 2003, durante o projeto *Dinâmica do Ecossistema de Plataforma da Região Oeste do Atlântico Sul* (DEPROAS) (Figura 4.1). É importante frisar que as amostras de Cabo Frio foram coletadas em uma estação-fixa durante um evento de ressurgência da ACAS e, posteriormente, formação de um “bloom” de fitoplâncton consistente. Utilizou-se um “box corer” para coleta de sedimentos e os 2 cm superficiais foram subamostrados com “corers” de acrílico de 10 cm de diâmetro interno. O sedimento foi armazenado em freezer e posteriormente liofilizado em laboratório. Para as análises elementares de carbono, utilizou-se 0,2 g de sedimento liofilizado e em um analisador CHN-Carlo Erba.

Os lipídios presentes no sedimento liofilizado (ca. 10 g) foram extraídos utilizando-se o aparelho ASE-200 (Accelerator Solvent Extractor, Dionex®) em diclorometano:metanol (9:1

v/v). Este método de extração aquece o material à 100°C e submete o mesmo à uma pressão de 1500 psi. O extrato lipídico (SLE) foi reduzido ao volume de 4 mL em rotaevaporador. O SLE foi saponificado em KOH e, através de hexano (3x), a fração neutra dos lipídios foi separada. Em seguida, ao restante do SLE, fração não saponificável, adicionou-se HCl para extração da fração ácida (3x em hexano), ou dos ácidos graxos. A fração neutra contendo hidrocarbonetos, álcoois e esteróis (além de outros compostos) foi submetida à separação em cromatografia sólida (alumina ativada, 80-200 µm, A6139-Sigma). Duas frações foram obtidas, sendo a primeira dos hidrocarbonetos (10 mL hexano:diclorometano (9:1 v/v), A1, a qual não foi utilizada no presente estudo) e a segunda (20 mL diclorometano:metanol (1:1 v/v), A2), contendo principalmente álcoois, esteróis e alquenonas. As frações ácidos graxos e A2 foram derivatizadas através de metilação (BF₃, fluoreto de boro à 14%) e silanização (BSTFA, bis-trimetil-silil trifluoracetamida), respectivamente, produzindo os metil ésteres (FAMES) e os trimetil-silil-éteres (A2-TMS). As frações FAMES e A2-TMS foram analisadas em GC-FID (FISONS-8160), equipado com coluna DB-1 (60 m, filme de 0,25 µm, J&W Scientific Inc.). Para ambas frações utilizou-se 120°C de temperatura inicial (1 min), seguido por um aquecimento de 30°C por minuto até a temperatura final de 320°C para FAMES e 325°C para A2-TMS, durante 25 minutos. A pressão do gás carregador (Hidrogênio) foi 1,5 psi para FAMES e 3,0 psi para A2-TMS.

O método de análise descrito foi semelhante ao empregado por Wakeham & Beier (1991). Os compostos foram identificados por comparação de seus tempos de retenção com dados da literatura. Adicionalmente, amostras selecionadas foram analisadas por cromatografia à gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS) para identificação específica. Utilizando-se do programa Chromoperfect Analyzer 4.4.0 (Justice Laboratory Software) foi possível quantificar os compostos através dos cromatogramas gerados no GC-FID. A área dos compostos individuais foi comparada com a área do padrão interno adicionado (C19 FAME e colestano para FAMES e A2-TMS, respectivamente). Análises de réplicas foram conduzidas durante os experimentos e em média as variações entre as réplicas foram de 11,1% para os FAMES e 9,0% para os A2-TMS.

A análise de correlação de Pearson foi empregada para verificar a relação entre os biomarcadores utilizados neste estudo. Uma série de 17 amostras foram testadas, sendo que apenas correlações significativas ($p < 0,05$) entre as diferentes classes de lipídios foram consideradas.

Figura 4.1. Localização das estações amostradas neste estudo. Estações SAN 3, SAN 4, SAN 9, SAN 12, SAN 13, SAN 20 e SAN 21 pertencem ao projeto ECOSAN. A estação fixa ao largo de Cabo Frio (mapa menor) foi amostrada durante o projeto DEPROAS.

4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os lipídios representaram menos de 1% do carbono orgânico total nos sedimentos superficiais da área de estudo, variando de 0,03% na estação SAN 4 a 0,53% na CF. Os ácidos graxos apresentaram concentração média de 1309,3 µg/g COT e a fração neutra A2 de 869,5 µg/g COT. Dentre os ácidos graxos, os de cadeia curta (SCFA) apresentaram a maior abundância relativa 40,53% (+/- 4,22), seguidos pelos ácidos graxos mono-insaturados (MUFA) 28,56% (+/- 3,86), os ramificados (BRANCH) 13,99% (+/- 3,81), os de cadeia longa (LCFA) 10,02% (+/- 3,50) e os poli-insaturados (PUFA) 6,84% (+/- 3,65). Na fração neutra

destacaram-se os esteróis 63,50% (+/- 5,19) e os álcoois 27,32% (+/- 4,69), sendo que alquenonas, keto-ols e diols representaram menos de 10% do total de lipídios neutros.

4.4.1. Classes Lipídicas

Ácidos Graxos

Os ácidos graxos apresentaram uma distribuição típica de sedimentos que recebem o aporte de matéria orgânica predominantemente autóctone, com relativa dominância de cadeias de carbono pares e os SCFA mais abundantes que os LCFA (Tabela 4.1). Os ácidos graxos C₁₆ (20,86%), C₁₄ (5,04%) e C₁₈ (4,55%) foram os dominantes entre os SCFA. Destaca-se a estação SAN 13 que apresentou as mais altas concentrações de C₁₆ (682,1 µg/g COT) e C₁₄ (246,8 µg/g COT), sendo que para o C₁₈ a estação ao largo de Cabo Frio apresentou o maior valor. Os ácidos graxos dominantes deste estudo são tipicamente atribuídos a precursores marinhos (i.e. planctônico e/ou microbiano) (Eglinton & Hamilton, 1967; Cranwell, 1982). Em contrapartida, a abundância relativa dos LCFA foi de 2,89% para C₂₄, 2,28% para C₂₆ e 1,12% para C₂₈, sendo que as maiores concentrações foram encontradas em Cabo Frio (79,7 – 53,6 – 30,8 µg/g COT, respectivamente). As estações SAN 9 e SAN 13 apresentaram os teores mais elevados de ácidos graxos C₃₀ (28,8 e 27,0 µg/g COT, respectivamente) e C₃₂ (32,9 e 97,9 µg/g COT). Este fato concorda com o aporte diferenciado de material terrestre nas estações próximas ao estuário de Santos.

Os MUFA C_{16:1ω7} (10,12%), C_{18:1ω7} (7,22%) e C_{18:1ω9} (4,62%) foram os mais abundantes, com concentrações variando entre 16,6 a 624,6 µg/g COT, 17,1 a 183,2 µg/g COT e 12,2 a 94,8 µg/g COT, respectivamente. Fitoplâncton, zooplâncton e bactérias são as fontes dos MUFA no ambiente sedimentar (Volkman et al., 1980). O relativo enriquecimento em C_{16:1} comparado ao total dos C_{18:1} (Tabela 4.1) indica o aporte de diatomáceas nos sedimentos superficiais, já que estas possuem os homólogos C_{16:1} em elevada abundância (Dunstan et al., 1994). As estações SAN 3, SAN 9, SAN 12, SAN 13 e CF apresentaram os maiores valores de C_{16:1} em relação aos C_{18:1}, provavelmente indicando a influência de diatomáceas no material sedimentar. Os PUFA C_{20:5ω3} (3,55%) e C_{22:6ω3} (0,76%) foram encontrados em todas as amostras e suas concentrações variaram entre 3,2 a 109,9 µg/g COT e 1,3 a 32,0 µg/g COT, respectivamente. As estações SAN 9, SAN 13 e CF apresentaram as maiores concentrações de PUFA, evidenciando o aporte de material fitoplanctônico fresco e lábil nestes sedimentos (Tabela 4.1). A origem destes ácidos graxos no sedimento é atribuída a microalgas, embora o C_{22:6ω3} possa ser sintetizado por invertebrados bênticos (Volkman et al., 1998; Sargent, 1976). Em geral, a reduzida concentração dos PUFA em relação aos SCFA nos

sedimentos superficiais é devido à natureza lábil destes compostos que são seletivamente degradados na coluna de água e nos sedimentos (Wakeham, 1995). Este fato parece ser mais marcante em ambientes anóxicos, através da degradação anaeróbia destes compostos, embora estudos recentes comprovaram que a degradação de ácidos graxos saturados e insaturados de origem planctônica ocorre sob a mesma taxa na presença ou ausência de oxigênio (Harvey & Macko, 1997; Sun et al., 1997).

Os BRANCH 10-Methyl- C_{16} (3,61%), iC_{15} (3,53%) e aC_{15} (3,51) foram os ácidos graxos ramificados mais abundantes, com concentrações variando de 9,0 a 72,7 $\mu\text{g/g COT}$, 3,0 a 96,5 $\mu\text{g/g COT}$ e 4,2 a 89,1 $\mu\text{g/g COT}$, respectivamente. A presença dos BRANCH em sedimentos têm sido largamente atribuída a contribuição de microorganismos nos sedimentos, mais especificamente bactérias (Kaneda, 1991; Parkes & Taylor, 1983). As concentrações de BRANCH foram mais representativas na estação SAN 12 (20,8%). Sendo a contribuição média dos BRANCH superior a 10% do total de ácidos graxos, pode-se afirmar que as bactérias possuem papel considerável no retrabalhamento do material orgânico sedimentar das regiões estudadas.

Álcoois

A distribuição dos álcoois nos sedimentos superficiais mostrou uma dominância dos álcoois de cadeia curta (SCOH) sobre os de cadeia longa (LCOH), respectivamente, 27,45% (+/- 5,24%) e 17,64% (+/- 4,31%) do total de álcoois. Assim como para os ácidos graxos, este resultado evidencia o maior aporte marinho sobre terrestre nos sedimentos analisados (Eglinton & Hamilton, 1967; Cranwell, 1982). O fitol (15,20% do total de lipídios neutros) foi o álcool de maior abundância relativa (54,21%, +/- 7,63%) e origina-se de um ramo esterificado encontrado na cadeia da clorofila-*a*. Tal qual a clorofila-*a*, este composto é um indicador não específico de material proveniente de microalgas. As concentrações de álcoois nos sedimentos investigados variaram entre 8,3 a 176,2 $\mu\text{g/g COT}$ para os SCOH, 4,5 a 102,0 $\mu\text{g/g COT}$ para os LCOH e 9,4 a 427,4 $\mu\text{g/g COT}$ para o fitol. As estações SAN 3, SAN 9, SAN 13 e CF apresentaram altos teores de SCOH, LCOH e fitol (Tabela 4.1).

A distribuição espacial dos homólogos SCOH (C_{14OH} , C_{16OH} e C_{18OH} , ΣMar) versus os homólogos LCOH (C_{26OH} , C_{28OH} e C_{30OH} , ΣTerr) está descrita na Tabela 4.1. Os resultados apontam, relativamente, que as estações mais profundas (SAN 4, SAN 12 e SAN 21) apresentaram valores relativamente inferiores para $\Sigma\text{Mar}/\Sigma\text{Terr}$. A diferença no padrão de distribuição dos álcoois pode estar ligada à degradação seletiva de SCOH sobre LCOH, sendo os primeiros mais lábeis, e, portanto, com menor potencial de preservação (e.g. Wakeham &

Canuel, 2006). Provavelmente, o maior aporte planctônico nas estações rasas (i.e. elevadas concentrações de SCOH e fitol) elevaram o valor da taxa $\Sigma\text{Mar}/\Sigma\text{Terr}$.

Tabela 4.1. Características da matéria orgânica sedimentar nas áreas de estudo avaliadas através da análise de lipídios. As concentrações dos biomarcadores específicos (e.g. SCOH e LCOH) são apresentadas em $\mu\text{g/g}$ COT.

	SAN 3	SAN 4	SAN 9	SAN 12	SAN 13	SAN 20	SAN 21	CF
Profundidade	60.0	100.0	30.0	100.0	20.0	60.0	100.0	66.0
% de COT	0.7	1.5	0.2	2.3	0.3	0.7	1.7	0.3
Ácidos Graxos								
Total (ng/g)	5002.6	3404.8	4583.2	7653.9	8412.7	1298.0	16207.7	6922.4
Total/COT ($\mu\text{g/g}$)	689.3	226.3	2189.3	327.3	3116.6	191.2	977.4	2756.9
SCFA	278.9	81.4	857.2	122.3	1200.0	74.0	467.0	1274.8
LCFA	94.4	28.0	197.1	51.4	248.5	10.5	77.1	221.9
BRANCH	106.3	39.3	303.2	68.2	278.0	23.1	122.6	299.3
MUFA	176.0	67.0	645.4	72.0	947.5	67.3	284.6	749.1
PUFA	33.8	10.6	186.5	13.3	442.6	16.2	26.2	199.0
$\Sigma\text{SCFA}/\Sigma\text{LCFA}$	3.0	2.9	4.3	2.4	4.8	7.1	6.1	5.7
$\text{C}_{16:1}/\text{C}_{18:1}$	1.1	0.9	1.4	1.1	3.3	0.6	0.6	1.4
Álcoois								
Total (ng/g)	1349.9	334.6	650.2	3623.7	1058.8	659.9	1258.7	1860.0
Total/COT ($\mu\text{g/g}$)	186.0	22.2	310.6	155.0	392.2	97.2	75.9	747.2
SCOH	48.7	8.3	91.7	37.9	81.8	25.2	24.1	176.2
LCOH	22.2	4.5	44.4	29.4	66.0	19.5	19.0	102.0
Fitol	115.1	9.4	174.5	87.7	244.5	52.6	32.8	427.4
$\Sigma\text{MarOH}/\Sigma\text{TerrOH}$	1.5	1.1	1.7	0.9	0.8	1.0	0.9	1.3
Esteróis								
Total (ng/g)	2126.7	855.3	1463.9	8235.3	2329.5	1581.5	5143.1	4008.8
Total/COT ($\mu\text{g/g}$)	293.0	56.8	699.3	352.2	863.0	232.9	310.2	1596.0
C_{26}	9.3	1.5	15.6	13.0	24.1	5.9	4.1	40.9
C_{27}	91.6	18.5	269.4	104.2	279.2	69.9	186.2	591.2
C_{28}	89.7	15.8	211.7	91.5	252.6	70.0	62.3	456.7
C_{29}	64.3	13.6	154.4	84.9	218.8	51.8	32.2	358.9
4 α -esteróis	33.5	6.8	41.1	53.9	79.8	31.6	22.9	164.9
A/B/C	1/0.91/2.04	1/1.38/3.18	1/0.68/1.63	1/1.21/2.40	1/0.80/2.44	1/0.98/1.55	1/0.28/1.88	1/0.64/1.53
5 α (H)-estanols/ Δ^5 - estenols	0.5	0.4	0.4	0.6	0.4	0.6	0.2	0.5
Alquenonas								
Total (ng/g)	187.2	128.9	87.3	1511.0	221.9	176.7	273.7	482.0
Total/COT ($\mu\text{g/g}$)	25.8	8.6	41.7	64.6	82.2	26.0	16.5	192.5
Diols e Keto-ols								
Total (ng/g)	43.6	50.2	23.1	203.6	49.0	29.2	75.7	123.5
Total/COT ($\mu\text{g/g}$)	6.0	3.3	11.0	8.7	18.2	4.3	4.6	48.6

Carbono Orgânico Total (COT)

Ácidos graxos de cadeia curta (SCFA, $<\text{C}_{23}$), cadeia longa (LCFA, $>\text{C}_{23}$), cadeia ramificada (BRANCH, iso e anteiso- C_{13} , C_{15} , C_{17} e o 10-methyl- C_{16}), mono-insaturados (MUFA, C_{16} , C_{18} e C_{20}) e poli-insaturados (PUFA, $\text{C}_{18:2}$, $\text{C}_{20:4}$, $\text{C}_{20:5}$, $\text{C}_{22:5}$ e $\text{C}_{22:6}$)

Álcoois de cadeia curta (SCOH, $<\text{C}_{22}$), cadeia longa (LCOH, $>\text{C}_{28}$), somatório de álcoois de origem marinha (ΣMarOH , C_{14} a C_{22}) e somatório de álcoois de origem terrestre (ΣTerrOH , C_{28} , C_{30} e C_{32}).

Esteróis C_{26} ($26\Delta^{5,22\text{E}}$, $26\Delta^{22\text{E}}$, $27^{\circ}\Delta^{5,22\text{E}}$ e $27^{\circ}\Delta^{22\text{E}}$), C_{27} ($27\Delta^{5,22\text{E}}$, $27\Delta^{22\text{E}}$, $27\Delta^5$ e $27\Delta^0$), C_{28} ($28\Delta^{5,22\text{E}}$, $28\Delta^{22\text{E}}$, $28\Delta^{5,24(28)}$, $28\Delta^{24(28)}$, $28\Delta^5$ e $28\Delta^0$), C_{29} ($29\Delta^{5,22\text{E}}$, $29\Delta^{22\text{E}}$, $29\Delta^5$ e $29\Delta^0$) e 4 α -esteróis ($30\Delta^{22\text{E}}$, 4 $\alpha\text{dim}29\Delta^0$, 4 $\alpha30\Delta^{5,24(28)}$). A/B/C ($28\Delta^5/29\Delta^{5,22\text{E}}/29\Delta^5$). Estanois ($\Delta^{22\text{E}}$, Δ^0 e $\Delta^{24(28)}$ / Estenois ($\Delta^{5,22\text{E}}$, Δ^5 e $\Delta^{5,24(28)}$).

Alquenonas bi e tri-insaturadas C_{37} e C_{38} .

C_{30} alkan-1,15- diol (C_{30} diol) e C_{30} alkyl-keto-1-ol (C_{30} keto-ol)

Esteróis

Estes lipídios são componentes essenciais das membranas de todos os organismos eucariontes (i.e. fitoplâncton, zooplâncton/bentos e plantas vasculares), porém bactérias não

são capazes de produzir os esteróis (Volkman, 1986). As concentrações de esteróis totais nos sedimentos superficiais estudados variou de 56,8 a 1596,0 µg/g COT (Tabela 4.1). Os esteróis consistiram de séries C₂₆-C₃₀ 4-desmethyl (89,4%) e séries C₂₉-C₃₀ 4α-methyl (10,6%).

Os esteróis C₂₆ 4-desmethyl apresentaram reduzida abundância relativa (2,6% do total de esteróis) e foram representados pelos compostos 24-norcholesta-5,22(E)-dien-3β-ol (26Δ^{5,22E}) e o estanol 24-norcholesta-5,22(E)-dien-3β-ol (26Δ^{22E}). As concentrações de esteróis C₂₆ variaram entre 1,5 a 63,1 µg/g COT, sendo os valores mais altos encontrados em CF (Tabela 4.1). Embora estes esteróis sejam encontrados em microalgas, por exemplo dinoflagelados (Leblond & Chapman, 2002), é mais provável que derivem da degradação de cadeias laterais de esteróis fitoplânctônicos pela fauna marinha (Volkman, 2003).

Os esteróis C₂₇ foram os mais abundantes neste estudo, com contribuição relativa de 30,0 a 60,0% do total de esteróis nos sedimentos, sendo que as maiores concentrações foram encontradas em SAN 9, SAN 13 e CF (Tabela 4.1). Estes compostos derivam de uma série de precursores biológicos (fitoplâncton, zooplâncton e fauna benthica, Volkman, 1986) ou são formados durante a degradação de fitoesteróis C₂₈ e C₂₉ (Harvey et al., 1987). O cholest-5-en-3β-ol (27Δ⁵) foi o esteroide mais abundante, representando 13,45% da fração neutra total. As concentrações deste composto flutuaram entre 9,4 e 300,7 µg/g COT. As estações SAN 9, SAN 13 e CF apresentaram as maiores concentrações de 27Δ⁵, e, surpreendentemente, a estação SAN 21 também apresentou altos valores. O estanol cholesta-5,22(E)-dien-3β-ol (27Δ^{5,22E}) e o estanol 5α(H)-cholestan-3β-ol (27Δ⁰) apresentaram concentrações variando entre 2,6 a 126,8 µg/g COT. Embora os esteróis C₂₇ sejam encontrados em culturas de fitoplâncton marinho (e.g. diatomáceas, dinoflagelados e primnesiofíceas), a presença destes esteróis no sedimento indica o intenso retrabalhamento do material orgânico algal pelos organismos zooplânctônicos e benthicos (Gagosian et al., 1980; Volkman, 1986).

Os esteróis C₂₈ contribuíram em média com 27,8% do total de esteróis e foram representados por três compostos principais: o 24-methylcholesta-5,22-dien-3β-ol (28Δ^{5,22E}, 10,9%), seguido pelo 24-methylcholest-5-en-3β-ol (28Δ⁵, 4,9%) e o 24-methylcholesta-5,24(28)-dien-3β-ol (28Δ^{5,24(28)}, 4,4% do total de esteróis). As concentrações de 28Δ^{5,22E} (6,8 a 169,5 µg/g COT), 28Δ⁵ (2,1 a 93,2 µg/g COT) e 28Δ^{5,24(28)} (3,4 a 68,8 µg/g COT) foram mais elevadas nas estações CF, SAN 9 e SAN 13. A origem destes esteróis no ambiente marinho é atribuída principalmente ao fitoplâncton, já que o zooplâncton e os organismos benthicos são incapazes de biossintetizar estes compostos (Volkman, 1986). O 28Δ^{5,22E} é freqüentemente atribuído ao aporte de diatomáceas no sedimento, embora outras microalgas (primnesiofíceas, crisofíceas e alguns dinoflagelados) produzam abundantemente este

composto (Volkman et al., 1998). O $28\Delta^{5,24(28)}$ é considerado um marcador mais preciso de diatomáceas nos sedimentos, enquanto o $28\Delta^5$ pode ser encontrado abundantemente nas ceras de plantas vasculares (Volkman, 1986).

Os esteróis 24-ethylcholest-5-en-3 β -ol ($29\Delta^5$, 9,9%) e o 24-ethylcholesta-5,22-dien-3 β -ol ($29\Delta^{5,22E}$, 4,2%) foram os mais abundantes entre os esteróis C_{29} (21,6% do total de esteróis). As concentrações variaram de 6,7 a 142,3 $\mu\text{g/g}$ COT para o $29\Delta^5$ e de 2,6 a 59,9 $\mu\text{g/g}$ COT para o $29\Delta^{5,22E}$, sendo que os maiores valores foram observados nas estações CF, SAN 9 e SAN 13. Nesta última estação o $29\Delta^5$ representou 14,1% do total de esteróis. Os esteróis 24-ethyl são frequentemente atribuídos ao aporte de material derivado de plantas superiores (Goad & Goodwin, 1972), porém recentemente descobriu-se que diversas microalgas marinhas (diatomáceas, dinoflagelados e cianobactérias) também produzem estes compostos (Volkman et al., 1998). A abundância relativa de $28\Delta^5$, $29\Delta^{5,22E}$ e $29\Delta^5$ tem sido proposta para distinguir os esteróis provenientes do aporte fitoplanctônico em relação ao aporte de plantas terrestres (Volkman, 1986). Valores na ordem de 1/1,6/6,6 foram encontrados em sedimentos onde a maior parte da matéria orgânica tem origem terrestre, enquanto a menor abundância relativa de $29\Delta^5$ indica uma origem fitoplanctônica para este composto. Os valores encontrados neste estudo mostraram uma variação de 1/0,3/1,9 (SAN 21) a 1/1,4/3,2 (SAN 4) (Tabela 4.1), indicando uma mistura de fontes, com leve predominância de material de origem marinha para o $29\Delta^5$.

Outro fator importante foi a abundância dos estanóis em relação aos estenóis nos sedimentos superficiais deste estudo. Os estanóis são formados pela redução microbiana (i.e. hidrogenação) de estenóis sob condições anaeróbias (Gagosian et al., 1980). Calculou-se as taxas estanóis/estenóis para os esteróis 4-desmethyl C_{26} - C_{29} e os valores encontrados variaram entre 0,2 a 0,6, característicos de sedimentos oxigenados, já que em ambientes subóxicos e anóxicos os valores desta taxa variam entre 0,6 e 1,2 (Wakeham, 1989).

O 4 α ,23,24-trimethyl-5 α (H)-cholest-22E-3 β -ol ($30\Delta^{22E}$) representou 7,3% dos esteróis e foi o esterol mais abundante entre os 4 α -methyl. As concentrações deste composto variaram entre 4,5 a 115,4 $\mu\text{g/g}$ COT. O $30\Delta^{22E}$, assim como os esteróis 4 α -methyl, é geralmente utilizado como biomarcador específico que designa o aporte de dinoflagelados nos sedimentos (Volkman, 1986), embora estudos recentes demonstraram que outras microalgas (primnesiófitas e diatomáceas) também são capazes de produzir o $30\Delta^{22E}$ (Conte et al., 1995) e que alguns dinoflagelados não contêm os esteróis 4 α -methyl (Véron et al., 1998). A elevada abundância relativa (4,7 a 10,9%) deste esterol na plataforma continental sudeste do Brasil indica que os dinoflagelados são podem representar importantes fontes de material orgânico

de origem fitoplanctônica nos sedimentos. As estações SAN 9, SAN 12 e SAN 13 apresentaram teores elevados de $30\Delta^{22E}$, porém os valores encontrados na estação ao largo de Cabo Frio foram até 3 vezes maiores o que nestas estações.

Alquenonas, Keto-ols e Diols

As cadeias longas bi- e tri-insaturadas de alquenonas C_{37} e C_{38} estiveram presentes em todas as amostras analisadas com abundância relativa média de 6,8% do total de lipídios neutros. A estação CF apresentou as maiores concentrações (192,5 $\mu\text{g/g}$ COT) enquanto a estação SAN 4 apenas 8,0 $\mu\text{g/g}$ COT, assim como as demais estações na plataforma continental adjacente ao estuário de Santos, que apresentaram concentrações relativamente baixa de alquenonas (Tabela 4.1). Estes compostos são marcadores específicos de cocolitoforídeos (e.g. *Emiliania huxleyi*) (Marlowe et al., 1984; Brassell, 1993). Como são mais resistentes a biodegradação em relação às outras classes de lipídios (e.g. esteróis e PUFA) na coluna de água (Wakeham et al., 2002) e sedimentos (Sinninghe Damsté et al., 2002), as alquenonas são um indicador confiável do aporte de cocolitoforídeos nos sedimentos.

Os compostos C_{30} alkan-1,15- diol (C_{30} diol) e C_{30} alkyl-keto-1-ol (C_{30} keto-ol) estiveram presentes em concentrações reduzidas (em média 13,1 $\mu\text{g/g}$ COT), representando apenas 1,6% do total de lipídios neutros. A maior fonte de C_{30} diol em sedimentos marinhos é provavelmente a microalga *Nannochloropsis* (Volkman et al., 1999), embora diatomáceas sejam citadas como fontes potenciais deste composto (Sinninghe Damsté et al., 2003). O C_{30} keto-ol não foi registrado em organismos vivos, podendo ser produto da degradação oxidativa de diols de cadeia longa (Versteegh et al., 1997). Assim como para alquenonas os C_{30} diol e C_{30} keto-ol foram encontrados em maiores concentrações em CF (48,6 $\mu\text{g/g}$ COT), apesar das elevadas concentrações observadas em SAN 9 E SAN 13 (11,0 e 18,2 $\mu\text{g/g}$ COT, respectivamente).

4.4.2. Correlação entre os lipídios

Neste trabalho não foram encontradas correlações significativas entre os marcadores específicos de produtores primários ($28\Delta^{5,24(28)}$, $30\Delta^{22E}$ e alquenonas), embora correlações positivas significativas ($r > 0,5$) foram encontradas entre os esteróis C_{28} e os PUFA, demonstrando uma fonte lábil para estes esteróis. A ausência de co-variação entre os produtores primários nas amostras tem relação direta com a variação espacial da região estudada (i.e. predominância de certas espécies em locais específicos) e, alternativamente,

com o potencial de preservação diferencial entre os biomarcadores. Os esteróis C_{28} , por exemplo, possuem características mais lábeis do que o $30\Delta^{22E}$ e as alquenonas (Harvey et al., 1989; Wakeham, 1995; Sinninghe Damsté et al., 2002), sendo que estes dois últimos compostos, ao contrário dos fitoesteróis C_{28} , são seletivamente preservados após o consumo heterotrófico (Harvey et al., 1987). Assim como demonstrado através da razão entre os esteróis $28\Delta^5$, $29\Delta^{5,22E}$ e $29\Delta^5$, nenhuma correlação significativa foi observada entre os lipídios LCFA (marcadores terrestres) e os esteróis C_{29} , evidenciando que a maior parte da matéria orgânica derivada destes compostos na região estudada tem origem predominantemente marinha.

Correlações positivas significativas foram observadas entre vários marcadores marinhos, como por exemplo, esteróis C_{26} e C_{27} , álcoois e SCFA (Tabela 4.2). Estes resultados demonstraram uma associação entre o material retrabalhado pelo zooplâncton ou organismos bênticos (esteróis C_{27}) e as características do material orgânico não específico de origem marinha $\Sigma MarOH$ e SCFA. O importante papel do zooplâncton no rápido consumo do material fitoplancônico da região foi descrito por vários autores (Valentin & Moreira, 1978; Katsuragawa et al., 1993; Lopes et al., 1999). Estas observações estão de acordo com os resultados apresentados por Wakeham (1995), o qual sugere que a maior parte do material orgânico passa por profundas modificações estruturais durante sua exportação para os sedimentos devido à atividade heterotrófica do zooplâncton e bactérias.

Os marcadores de bactérias (BRANCH) apresentaram correlações negativas em relação aos marcadores de produção primária (fitol, $\Sigma MarOH$, PUFA e SCFA) (Tabela 4.2), provavelmente porque as alterações heterotróficas mais importantes para a composição da matéria orgânica são dirigidas principalmente pelo zooplâncton na coluna de água e/ou pela fauna bêntica nos sedimentos. Os BRANCH apresentaram correlação significativa com os LCFA (Tabela 4.2), os quais são seletivamente preservados em relação a SCFA ou PUFA, evidenciando a associação das bactérias com o material sedimentar de baixa qualidade (i.e. refratário).

Capítulo 4: Fontes de matéria orgânica nos sedimentos da plataforma de Santos e Cabo Frio

Tabela 4.2. Coeficientes de correlação de Pearson para os biomarcadores utilizados neste estudo. Correlações significativas encontram-se em negrito.

	Alk	Fitol	Mar OH	Ter OH	Di& Ket	Est C ₂₆	Est C ₂₇	Est C ₂₈	Est C ₂₉	4 α est	SCFA	LCFA	BRANCH	MUFA	PUFA
Alk	1														
Fitol	0.06	1													
Mar OH	0.21	0.90	1												
Ter OH	0.10	0.34	0.49	1											
Di& Ket	0.39	0.23	0.23	-0.01	1										
Est C ₂₆	0.51	0.67	0.70	0.00	0.26	1									
Est C ₂₇	-0.17	0.54	0.58	0.21	-0.02	0.50	1								
Est C ₂₈	-0.22	0.07	0.03	0.13	-0.16	-0.21	-0.32	1							
Est C ₂₉	0.34	-0.43	-0.35	-0.07	-0.10	-0.07	-0.63	0.48	1						
4 α est	0.48	-0.02	-0.05	0.17	0.31	-0.17	-0.49	-0.11	0.00	1					
SCFA	-0.17	0.70	0.76	0.40	-0.03	0.45	0.87	-0.23	-0.69	-0.23	1				
LCFA	0.36	-0.29	-0.34	-0.18	0.20	-0.10	-0.56	-0.25	0.17	0.38	-0.49	1			
BRANCH	0.35	-0.56	-0.51	-0.30	0.08	-0.22	-0.59	-0.28	0.29	0.40	-0.61	0.77	1		
MUFA	-0.28	-0.34	-0.31	-0.22	-0.1	-0.33	-0.04	0.40	0.20	-0.23	-0.24	-0.65	-0.35	1	
PUFA	-0.24	0.14	0.00	0.12	-0.17	-0.07	-0.11	0.52	0.40	-0.26	-0.16	-0.47	-0.59	0.43	1

4.4.3. Variações espaciais

Os marcadores lipídicos marinhos não-específicos (NS) foram definidos a partir do somatório das concentrações de SCFA, MUFA, Σ MarOH e fitol (Figuras 2). Os NS, com concentrações variando entre 166,1 a 2627,4 $\mu\text{g/g}$ COT, representaram 39,1 a 59,9% do total de lipídios (Figura 4.2). Em geral, as estações mais rasas ao largo de Santos (SAN 3, SAN 9 e SAN 13) e a estação CF apresentaram as maiores concentrações de NS, provavelmente relacionadas à maior produtividade planctônica e à influência da proximidade da costa. A única exceção foi a estação SAN 21 que apresentou concentrações de NS mais elevadas do que a SAN 20, mais próxima da costa.

Os marcadores lipídicos para os produtores primários (PP) representaram 9,8 a 29,9% do total de lipídios (Figura 4.2), sendo estes definidos pela soma dos PUFA, esteróis C_{28} , alquenonas, 4 α -methyl esteróis e C_{30} diol e keto-ol. As estações SAN 12, SAN 13, SAN 20 e CF foram as únicas que apresentaram contribuição de PP maior que 20% (Figura 4.2). As concentrações de PP, entretanto, corroboraram os resultados para NS mostrando que as estações mais rasas possuem as maiores concentrações de PP, as quais variaram de 45,1 a 1061,8 $\mu\text{g/g}$ COT (Figura 4.3). Neste caso, no entanto, acredita-se que a maior produção fitoplanctônica nas áreas costeiras somada ao menor tempo de exposição da matéria orgânica aos processos de degradação na coluna de água contribuíram conjuntamente para a maior acumulação dos marcadores PP nos sedimentos mais rasos.

As maiores abundâncias relativas de marcadores lipídicos para produtores secundários (zooplâncton e invertebrados bênticos, PS) foram encontradas nas estações SAN 12, SAN 20, SAN 21 e CF, sendo que os valores variaram entre 6,6 a 15,3% (Figura 4.2). De acordo com os resultados de correlação, os esteróis C_{26} e C_{27} foram designados como marcadores PS e as concentrações variaram entre 20,0 a 632,1 $\mu\text{g/g}$ COT (Figura 4.3). Os resultados para PS são semelhantes aos encontrados para PP ao largo de Santos, refletindo o gradiente de profundidade. Embora SAN 20 tenha apresentado concentrações mais elevadas de PP em relação a SAN 21, esta última alcançou maiores concentrações de PS devido a um pico de concentração de $27\Delta^5$ (137,8 $\mu\text{g/g}$ COT).

As concentrações de marcadores bacterianos (Bac), definidos como a soma dos BRANCH, flutuaram entre 23,1 e 303,2 $\mu\text{g/g}$ COT (Figura 4.3). A contribuição relativa de Bac foi considerável e variou entre 4,7 a 13,0% do total de marcadores lipídicos (Figura 4.2). Nas estações SAN 3, SAN 4 e SAN 9 as porcentagens de Bac foram maiores que as de PS, demonstrando a importância destes organismos na estruturação das comunidades bênticas da região. Assim como demonstrado por Sumida et al. (2005) em Cabo Frio, os

microorganismos bênticos podem responder rapidamente aos pulsos de matéria orgânica aumentando em biomassa. Adicionalmente, os autores mostraram que os microorganismos podem sobreviver por meses nos sedimentos, aproveitando-se de fitodetritos remanescentes de um único evento de exportação.

Figura 4.2. Contribuição relativa de biomarcadores lipídicos nos sedimentos das áreas investigadas. Marcadores marinhos não-específicos (NS), somatório de marcadores terrestres (Σ Terr), produtores primários (PP), produtores secundários (PS, zooplâncton e invertebrados bênticos) e marcadores de bactérias (Bac).

Os marcadores terrestres (somatório de LCFA e LCOH, Σ Terr) representaram 6,0 a 10,7% dos lipídios (Figura 4.2). Estas porcentagens são pequenas se comparadas a regiões como o Oceano Ártico (>90%, e.g. Belicka et al., 2004) ou o Mar de Creta (13,0 a 51,7%, Gogou & Stephanou, 2004), porém os valores de contribuição relativa são comparáveis aos valores de Bac (Figura 4.2). As concentrações de Σ Terr variaram entre 29,9 a 323,9 $\mu\text{g/g}$ COT nos sedimentos, sendo que os maiores valores foram observados nas estações SAN 9, SAN 13 e CF (Figura 4.3). Entretanto, as maiores contribuições relativas ocorreram nas estações mais profundas (SAN 4, SAN 12 e SAN 20), provavelmente em função da preservação seletiva dos marcadores nos sedimentos (e.g. Wakeham & Canuel, 2006).

Figura 4.3. Concentrações dos principais biomarcadores lipídicos nas estações investigadas neste estudo. Nesta figura foram comparados apenas o somatório de marcadores terrestres (Σ Terr), produtores primários (PP), produtores secundários (PS, zooplâncton e invertebrados bênticos) e marcadores de bactérias (Bac).

4.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As fontes e as alterações da matéria orgânica nos sedimentos superficiais da plataforma continental sudeste brasileira foram estudadas através da caracterização das principais classes lipídicas da matéria orgânica. Apesar dos lipídios representarem menos de 1% do total de carbono orgânico sedimentar, estas moléculas possuem características propícias que permitem

utilizá-las como traçadores da origem da matéria orgânica nos ambientes aquáticos: diversidade estrutural, relativa especificidade e preservação (e.g. Wakeham et al., 1997b; Parrish et al., 2000). A contribuição relativamente baixa de marcadores terrestres foi observada em sedimentos da região estudada (Figura 4.2). Nas estações próximas à saída do estuário de Santos (Figura 4.1) a contribuição relativa dos Σ Terr foi de apenas 7,6% em média, demonstrando uma predominância de aporte de material marinho em relação ao terrestre. Fernandes et al. (1999) encontrou valores de contribuição terrestre (álcoois de cadeia longa versus de cadeia curta) acima de 80% na plataforma adjacente à foz do Amazonas. Nossos resultados concordam com o estudo de Mahiques et al. (2004), essencialmente mostrando que o aporte continental tem reduzida expressão na plataforma continental centro-sul da costa sudeste brasileira.

Adicionalmente, estudos recentes de razão isotópica de carbono de compostos específicos vêm demonstrando uma origem mista para os lipídios de cadeia longa, com fontes marinhas e terrestres (Naraoka & Ishiwatari, 2000; Ratnayake et al., 2005) ou bacteriana (Gong & Hollander, 1997). É possível que parte dos Σ Terr possuam fontes marinhas, explicando assim a alta concentração desses compostos nos sedimentos do sistema de ressurgência de Cabo Frio, onde poderíamos esperar uma predominância mais marcante de fontes marinhas sobre terrestres. Em Cabo Frio, as concentrações dos biomarcadores lipídicos nos sedimentos, amostrados durante um evento consistente de florescimento do fitoplâncton, foram consideravelmente maiores em relação às outras áreas de plataforma continental. A ressurgência costeira de Cabo Frio, apesar de episódica, gera na coluna de água uma série de respostas biológicas tanto das espécies fitoplanctônicas quanto zooplanctônicas (e.g. Valentin et al., 1987) e nos sedimentos uma proliferação de microorganismos (Sumida et al., 2005). Portanto, o acoplamento entre processos físicos e biológicos nesta região tem fundamental importância na transferência de material orgânico de origem planctônica para os sedimentos.

A contribuição relativa de PP diminuiu da costa em direção ao largo na plataforma continental de Santos (Figura 4.2), e este fato pode estar relacionado com a influência do estuário de Santos no sistema oceânico. As estações próximas ao estuário de Santos (SAN 9 e SAN 13) apresentaram as concentrações mais elevadas de marcadores lipídicos de origem marinha (PP, PS e Bac), inferiores apenas à CF. Este fato indica que a exportação de nutrientes derivados do aporte continental estimula a produção primária. Entretanto, as estações costeiras adjacentes (SAN 3 e SAN 20) e a estação ao largo (SAN 12) apresentaram baixas concentrações desses lipídios, demonstrando que o aporte de nutrientes via estuário

tem repercussão apenas local para a produtividade biológica das águas de plataforma ao largo de Santos (Figura 4.3).

As amostras da plataforma adjacente ao estuário de Santos foram coletas durante o inverno de 2005, período em que a frente subtropical de plataforma avança do sul em direção à porção centro-sul da plataforma interna SE do Brasil (Piola et al., 2000; Mahiques et al., 2004). Nenhuma evidência do aporte de material fitoplanktônico ou terrestre originado na corrente costeira subtropical pôde ser observada em nossas amostras. Entretanto, cabe ressaltar que a região ao largo de Santos ocupa uma posição central na plataforma continental sudeste do Brasil e que, provavelmente, seja pouco influenciada por esta massa de água. Portanto, recomenda-se o estudo dos biomarcadores lipídicos em áreas importantes de sedimentação atual não abordadas neste trabalho (como a plataforma ao largo do Estado de Santa Catarina, destacada por Mahiques et al., 2004) para a verificação das fontes da matéria orgânica sedimentar e a melhor compreensão dos processos de produção e preservação desta na plataforma continental sudeste do Brasil.

CAPÍTULO 5

A influência das forçantes ambientais sobre as fontes de matéria orgânica em sedimentos superficiais do ecossistema costeiro de Ubatuba

Abstract

The composition of lipid biomarkers in surface sediments was investigated in order to assess the sources of organic matter in coastal areas of Ubatuba (23°26'S and 45°04'W). Sampling was conducted in two enclosed bays, during two different periods of the year (summer and winter 2005). Nanoflagellates are likely the major sources of 24-methylcholest-5,22-dien-3 β -ol. The diatom marker 24-methylcholest-5,24(28)-dien-3 β -ol was more abundant in summer than in winter, demonstrating higher water column productivity during this period. Salps are the main source of C₂₇ sterols, and might be responsible for the rapid transfer of labile marine-derived organic carbon to the sediments. Terrestrial derived organic matter (e.g. long-chain lipids) was more abundant in Ubatuba Bay than Fortaleza Bay, as river discharge and the low-energy hydrodynamic regime favor the high concentrations of organic matter in this area. Macroalgae debris eroded from rocky shores during the passage of cold fronts can also represent a source of high lipid concentration during winter. The concentrations of lipid biomarkers in Ubatuba coastal sediments varied spatially and temporally, with an accumulation at central stations during summer, but at shallower stations in winter. Environmental forcing (i.e. rainfall regime, energy levels of enclosed bays) is responsible not only for the increase in primary productivity, enhancing the contribution of labile biomarkers, but also for the transport, deposition and composition of the organic matter in coastal areas of Ubatuba.

Resumo

A composição de biomarcadores lipídicos em sedimentos superficiais foi estudada com o objetivo de compreender as fontes de matéria orgânica no litoral raso de Ubatuba (23°26'S e 45°04'W). As amostragens foram conduzidas em duas enseadas semi-fechadas durante dois períodos do ano contrastantes (verão e inverno de 2005). Os organismos nanoflagelados são provavelmente as fontes de 24-methylcholest-5,22-dien-3 β -ol. O esterol marcador do aporte de diatomáceas 24-methylcholest-5,24(28)-dien-3 β -ol foi mais abundante no verão do que no inverno, refletindo a maior produtividade das águas costeiras neste período do ano. As salpas representam a principal fonte de esteróis C₂₇ e podem ser responsáveis pela rápida

transferência do material orgânico lábil da coluna de água para os sedimentos. A matéria orgânica de origem terrestre (e.g. lipídios de cadeia longa) foi mais abundante na Enseada de Ubatuba do que na Enseada da Fortaleza. Este resultado demonstrou a importância da descarga fluvial e do regime de baixa energia hidrodinâmica que favorecem o aporte de material orgânico em elevadas concentrações na Enseada de Ubatuba. Detritos de macroalgas erodidos de costões rochosos durante a passagem de frentes frias podem também representar uma importante fonte de lipídios durante o inverno. As concentrações dos biomarcadores lipídicos variaram espacial e temporalmente, com acumulação de matéria orgânica nas estações centrais durante o verão e nas estações rasas no inverno. Forçantes ambientais (i.e. regime de chuvas, gradiente de energia hidrodinâmica nas enseadas) são responsáveis não somente pelo aumento da produtividade primária, mas pelo transporte, deposição e composição da matéria orgânica no litoral raso de Ubatuba.

5.1. INTRODUÇÃO

Sedimentos costeiros são importantes para o ciclo global de carbono, pois recebem o aporte de material orgânico de fontes terrestres e marinhas, realizando cerca de 90% do enterramento de carbono nos oceanos (Berner, 1982; Hedges & Keil, 1995). A maior parte da produtividade marinha é controlada pelo fitoplâncton que sustenta a produção de matéria orgânica (MO), a qual é parcialmente exportada para o assoalho oceânico (Hedges & Keil, 1995). Em contrapartida, os detritos de plantas vasculares são as principais fontes de MO derivada do continente que acabam se depositando nos oceanos (Hedges et al., 1997). Embora os mecanismos de controle da preservação de ambas fontes de MO (marinha e terrestre) nos depósitos sedimentares não sejam completamente compreendidos, vários fatores têm sido propostos para explicá-los, incluindo a intensidade da produção primária, taxas de sedimentação, profundidade, fontes e reatividade da MO, adsorção de MO por superfícies minerais e tempo de exposição ao oxigênio (Henrichs, 1992; Hedges & Keil, 1995; Hartnett et al., 1998; Wakeham & Canuel, 2006).

A natureza dinâmica de regiões costeiras no que tange às variabilidades sazonal e interanual da produtividade primária, à descarga fluvial e às bruscas mudanças meteorológicas (i.e. tempestades e ressacas) complicam o estudo das fontes, ciclagem e preservação da MO nestas áreas (Cowie & Hedges, 1994). Adicionalmente, sedimentos contemporâneos em regiões próximas à costa têm sido extensamente impactados por atividades humanas (e.g. desmatamento, despejo de esgoto, resíduos agrícolas, erosão costeira), com efeito

significativo no ciclo de carbono desses locais (e.g. Zimmerman & Canuel, 2000). Os sedimentos superficiais integram registros de processos na coluna de água ocorrendo dentro de escalas de tempo que variam de poucos dias a meses e representam uma ferramenta importante na investigação da produtividade na coluna de água, transporte e degradação da MO no ambiente marinho (Zimmerman & Canuel, 2001). Portanto, a investigação das fontes de MO em sedimentos costeiros e a identificação dos processos que afetam seu destino no ambiente marinho são necessárias para o entendimento da preservação de carbono nos depósitos sedimentares.

Diversos métodos têm sido utilizados para caracterizar a origem do carbono orgânico em sedimentos costeiros, como por exemplo, medidas elementares, isotópicas e moleculares (Carreira et al., 2002; Gordon & Goñi, 2003) e, mais recentemente, a composição isotópica e $\Delta^{14}\text{C}$ de compostos específicos (Hayes et al., 1990; Canuel et al., 1997; Gong & Hollander, 1997; Pearson et al., 2001). Os biomarcadores lipídicos podem fornecer informações sobre a origem, transporte e alterações da MO sedimentar devido à estabilidade (i.e. alto potencial de preservação) das moléculas lipídicas no ambiente aquático, diversidade de estruturas e relativa especificidade com as possíveis fontes (Wakeham et al., 1997b). Neste Capítulo, a composição de biomarcadores lipídicos foi estudada com o intuito de descrever as principais fontes de MO sedimentar em sedimentos superficiais do litoral raso de Ubatuba (São Paulo, Brasil, 23°26'S e 45°04'W, Figura 5.1).

A região é localizada na borda entre as zonas tropical e subtropical. Seu litoral é composto por pequenas enseadas cercadas pela formação de cadeias de montanha conhecida como “Serra do Mar” (altitudes de até ca. 1000 m), a qual alcança a costa por toda a região de Ubatuba (Mahiques et al., 1998). A Mata Atlântica domina a vegetação continental, representando a potencial fonte de MO terrestre neste sistema costeiro. Entretanto, a ausência de grandes rios na área limita o transporte de material continental somente às estações chuvosas (Mahiques, 1995; Mahiques et al., 1998). Da mesma forma, o baixo aporte de nutrientes provenientes dos rios é refletido na produtividade primária local, a qual opera em regime meso- a oligotrófico (Gaeta et al., 1995). A regeneração de nutrientes prevalece durante todo o ano (Braga & Müller, 1998), enquanto no verão, há uma remota influência da Água Central do Atlântico Sul (ACAS), que esporadicamente causa um incremento na produção nova em áreas internas da plataforma continental (Castro-Filho et al., 1987; Aidar et al., 1993; Gaeta et al., 1995; 1999b). Apesar do florescimento esporádico de diatomáceas durante a presença da ACAS, ou quando ocorre a ressuspensão de sedimentos pelas passagens

de frentes frias, a produtividade primária nas águas costeiras de Ubatuba é dominada por espécies do nanoplâncton (Sassi & Kutner, 1982; Aidar et al., 1993; Gaeta et al., 1995).

Além das forças ambientais envolvidas na produção e transporte de MO no sistema costeiro de Ubatuba, o aumento da influência antrópica através do turismo e urbanização crescentes é notável e preocupante. Nesta região, Muniz et al. (2006) comparou os sedimentos de um local controle livre de poluentes (Enseada da Picinguaba) e a Enseada de Ubatuba, onde localiza-se o centro da cidade, encontrando maiores concentrações de coprostanol (um marcador orgânico para poluição por esgotos) e metais pesados nesta última enseada. Eutrofização e anoxia na coluna de água causada por atividades humanas conduzem a modificações significativas na estrutura do fitoplâncton e na dinâmica do ecossistema aquático e, consequentemente, na ciclagem de MO na região costeira (e.g. Zimmerman & Canuel, 2000).

Os objetivos específicos da presente investigação foram, através da análise de biomarcadores lipídicos, acessar a relativa importância das fontes terrestre e marinha em sedimentos costeiros de Ubatuba. Adicionalmente pretendeu-se inferir sobre os controles principais de produção, transporte e deposição da MO comparando duas enseadas com características hidrodinâmicas e deposicionais distintas.

5.2. METODOLOGIA

5.2.1. Desenho amostral, parâmetros meteorológicos e granulometria

Duas enseadas foram amostradas em Ubatuba, Enseada de Fortaleza (FB) e Enseada de Ubatuba (UB) (Figura 5.1), com o objetivo de caracterizar as fontes de matéria orgânica nestes ambientes com características contrastantes (Projeto *Indicadores moleculares da qualidade da matéria orgânica em sedimentos costeiros: diagênese recente e influência no sistema bêntico*). Três características principais definem a FB: população esparsa, um rio principal (Rio Escuro) e a desembocadura da baía exposta às ondulações predominantes em frentes frias (direção S-SE). Em contrapartida, UB possui quatro rios principais, é urbanizada e protegida de ondas (direção E-NE), sendo menos influenciada por ondulações provocadas por tempestades e frentes frias. As amostragens foram conduzidas a bordo do barco de pesquisa *Veliger II* do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP) em fevereiro e agosto 2005, estações que representam o verão e inverno, respectivamente. Quatro estações em cada enseada foram posicionadas em um transecto costa-oceano em profundidades que variaram de 4-18 m (Tabela 5.1). As estações St.1, 2, 3 e 4 estão

localizadas na FB e as estações St. 5, 6, 7 e 8 na UB. Ao longo do texto, a seguinte nomenclatura foi adotada para designar estações e períodos de amostragem: XyZ, onde X representa a área amostrada (F=FB e U=UB), y as estações (1 a 8) e Z o período do ano (S=verão e W=inverno).

Figura 5.1. Mapa da região costeira de Ubatuba mostrando as estações na Enseada da Fortaleza (St. 1, 2, 3 e 4) e Enseada de Ubatuba (St. 5, 6, 7 e 8).

A pluviosidade regional durante o período amostrado 2004-2005 foi monitorada na Base Norte do IOUSP (Enseada do Flamengo, Ubatuba). De dezembro de 2004 a fevereiro de 2005 uma média de 201,9 mm/mês de chuvas foi registrada, enquanto que de abril a agosto de 2005 a média foi de 103,7 mm/mês. O período mais intenso de chuvas foi registrado em janeiro de 2005 (verão) com 447,2 mm. Julho de 2005 (inverno) representou a época menos chuvosa apresentando pluviosidade de 171,9 mm.

Os sedimentos foram amostrados utilizando-se um “multicorer” (composto por tubos de acrílico de 10 cm de diâmetro interno). Sedimentos superficiais (0-2 cm) foram coletados e armazenados em gelo durante a coleta. Em laboratório, os sedimentos foram liofilizados e analisados para granulometria e lipídios. O tamanho dos grãos foi determinado usando o método de peneiramento e pipetagem (Suguio, 1973). A classificação granulométrica obtida

baseou-se em parâmetros de Folk & Ward (1957) e no diagrama triangular de Shepard (1954) (Tabela 5.1).

Tabela 5.1. Profundidade e características granulométricas das estações localizadas na Enseada da Fortaleza (23°30,063'S e 45°10,262'W) e Enseada de Ubatuba (23°26,249'S e 45°03,408'W).

Estações	Profundidade (m)	Granulometria			
		% cascalho	% areia	% silte	% argila
St. 1	4	0,0	86,5	5,1	8,5
St. 2	8,25	0,0	53,2	30,1	16,7
St. 3	11	0,0	60,8	22,5	16,7
St. 4	17,25	0,0	27,5	57,3	15,2
St. 5	5,4	0,3	19,1	53,5	27,2
St. 6	8,5	0,6	9,2	71,4	18,9
St. 7	12,75	0,0	36,7	39,1	24,2
St. 8	18,25	0,0	97,5	2,5	0,0

5.2.2. Análise de lipídios

Aproximadamente 5g de sedimentos liofilizados foram extraídos com uma mistura de diclorometano:metanol (9:1 v/v) utilizando-se o aparelho automatizado ASE-200 (Accelerator Solvent Extractor, Dionex®) a 100°C e 1500 psi por 15 minutos. O extrato lipídico total (ELT) foi concentrado a um volume de 4 mL por evaporação rotativa e o solvente modificado para hexano. Os ELTs foram saponificados utilizando-se uma solução aquosa 0,5 N KOH e os lipídios neutros extraídos da solução básica (pH > 13) com hexano (3x).

A solução residual foi acidificada com a adição de HCl até pH < 2 e os lipídios ácidos foram obtidos após extração com hexano (3x). Lipídios neutros foram fracionados em classes por cromatografia sólida (coluna de 16 cm de comprimento e 4 mm de diâmetro interno) em alumina gel (2 g Al₂O₃, 80-200 µm malha) ativada. Duas frações foram coletadas após utilização de mistura de solventes: 10 mL hexano:diclorometano (9:1 v/v) (hidrocarbonetos, A1, não utilizados neste trabalho); e 20 mL diclorometano:metanol (1:1 v/v) (contendo *n*-álcoois, esteróis, alkyl-diols, keto-ols e alquenonas). As frações ácida e os neutros A2 foram derivatizadas através da metilação (BF₃ 14% em metanol) e silanização (bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamida em piridina), respectivamente, resultando em ácidos graxos methyl ésters (FAME) e trimethylsilyl (TMS) éteres. Estes procedimentos foram conduzidos poucas horas antes da injeção em cromatografia gasosa (GC).

Os lipídios foram quantificados no aparelho GC Fisons 8160 com injeção “on-column” (40°C) e detector de íons (FID). As separações foram realizadas em uma coluna DB-1 (60 m

x 0,25 mm, filme de 0,25 μ m, J&W Scientific Inc.), sendo o gás carreador hidrogênio e diferentes programas de temperatura utilizados para os FAME e os TMS-éteres. Imediatamente antes de cada injeção em GC-FID, C₁₉ FAME e 5 α (H)-colestano foram adicionados às amostras como padrões internos de FAME e TMS-éteres, respectivamente. A temperatura no forno do GC foi programada para 120-320°C ao fluxo de 3°C/min com pressão de hidrogênio a 1,5 psi para os FAME. Para os TMS-éteres o programa da temperatura do forno foi de 3°C/min de 120-325°C a uma pressão de 3,0 psi. A aquisição e o processamento dos dados foram realizados com o software da Justice Laboratories Chromoperfect (4.4.0). Amostras selecionadas foram analisadas em GC-espectrômetro de massa (MS) Hewlett-Packard 6890/5973, operando em modo impacto de elétrons (70 eV) para confirmar a identificação e pureza dos picos observados no GC-FID. Réplicas das amostras foram conduzidas durante todos os experimentos e a variação média observada entre estas foi de 16,0% para FAME e 20,0% para os neutros A2.

5.2.3. Análise de componentes principais

Análise de componentes principais (PCA) foi conduzida para facilitar a interpretação do amplo conjunto de dados obtidos por este estudo. Muitos biomarcadores utilizados neste trabalho possuem múltiplas fontes e, portanto, podem representar indicadores ambíguos na determinação das fontes de MO (Wakeham et al., 2002). Uma única matriz com os biomarcadores mais importantes (i.e. variáveis) foi normalizada (valor subtraído da média e dividido pelo desvio padrão) antes da PCA. Através de combinações lineares, a PCA determina um valor de entrada para cada variável em cada Fator (componente principal), e o mesmo tipo de atribuição é dado aos “scores” (no caso, estações de coleta). Fatores determinam a porcentagem de explicação da variância dos dados. A sub-rotina maximização da variância (“VARIMAX-rotation”) foi aplicada aos dois principais fatores para simplificar a interpretação visual nas projeções da PCA (ver Schefuß et al., 2004 e Yunker et al., 2005). O software Aabel 1.5.8[®] foi empregado nas análises multivariadas.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em geral, as concentrações de lipídios em FB foram menores do que em UB (Figura 5.2). Esta tendência pode ser atribuída a pelo menos dois fatores: descarga fluvial diferenciada nas duas enseadas (Figura 5.1) e a maior hidrodinâmica na FB em relação à UB (consultar Tabela 5.1 para informações sobre granulometria). Durante o verão, com a prevalência de águas

mais tranquilas (ondulações de NE-E predominantes), os lipídios acumularam-se nas estações centrais (F3S, U6S e U7S, Figura 5.2), provavelmente refletindo a circulação nas enseadas de Ubatuba que cria uma ampla zona de deposição nos centros das enseadas (e.g. Mahiques, 1995; Burone et al., 2003). Em contrapartida, com o predomínio de ondulações S-SE, o inverno pode causar eventos de ressuspensão e mistura física da MO sedimentar, produzindo uma distribuição mais homogênea de MO em todas as estações da FB, apesar da alta concentração de MO em estações rasas (ver discussão abaixo). De maneira similar, durante o inverno houve uma tendência de acúmulo de MO na estação mais rasa da UB (U5W; 5 m de profundidade) do que nas estações centrais (Figura 5.2).

Figura 5.2. Concentração absoluta (μg de lipídios por grama de sedimento seco, SS) das principais classes lipídicas (ácidos graxos, álcoois, esteróis e alquenonas) nas áreas estudadas durante o verão e inverno de 2005. A: Enseada da Fortaleza e B: Enseada de Ubatuba.

Com exceção da estação F3S, onde as concentrações dos lipídios neutros (esteróis, *n*-álcoois e alquenonas) foram elevadas, as concentrações de ácidos graxos foram superiores às

de neutros em ambas enseadas (Figura 5.2). Concentrações baixas de alquenonas foram observadas em todos os sedimentos. Em UB, os esteróis estiveram mais concentrados no verão do que no inverno, provavelmente devido à maior descarga fluvial, aumento na pluviosidade e maior produtividade primária (Aidar et al., 1993; Mahiques et al., 1998). Esteróis representaram em média 68% da fração neutra, seguidos por alcoóis (25,8%) e alquenonas (4,5%).

5.3.1. Classes Lipídicas

Ácidos Graxos

Em geral houve uma predominância de ácidos graxos saturados de cadeias pares sobre cadeias ímpares. Os ácidos graxos saturados de cadeia curta (SCFA) apresentaram as maiores porcentagens (41,1%), seguidos pelos ácidos graxos mono-insaturados (MUFA, 26,3%) e ácidos graxos de cadeia ramificada (BRANCH, 16,5%). Os ácidos graxos saturados de cadeia longa (LCFA) e os poli-insaturados (PUFA) contribuíram, individualmente com menos de 10% do total de ácidos graxos (Tabelas 5.2 e 5.3).

Os SCFA mais abundantes individualmente foram C₁₆ (21,4%), C₁₄ (5,0%), C₁₅ (4,4%) e C₁₈ (3,1%). A ocorrência destes SCFA em ambiente aquáticos é geralmente atribuída a uma mistura de fontes planctônicas (e.g. Cranwell, 1982; Wakeham et al., 1997b). A maior contribuição de SCFA para o total de ácidos graxos foi encontrada na FB, com valores médios de ~50% (Tabela 5.2), enquanto na UB os valores foram menores que 40,0% (Tabela 5.3).

Os ácidos C_{16:1ω7} (11,8%), C_{18:1ω9} (5,1%), e C_{18:1ω7} (3,6%) foram os MUFA mais abundantes nos sedimentos de Ubatuba e representam aportes não exclusivos de diatomáceas, zooplâncton e bactérias, respectivamente (Wakeham, 1995). Nenhuma variação sazonal e espacial significativa foi observada nas concentrações de MUFA, apesar dos valores de MUFA na FB (25,8%) apresentarem-se inferiores aos da UB (28,6%). BRANCH, os quais são frequentemente atribuídos às bactérias redutoras de sulfato (Parkes & Taylor, 1983; Kaneda, 1991; Wakeham, 1995), foram dominados por iso-C₁₅ (4,9%), 10-methyl-C₁₆ (4,0%), e anteiso-C₁₅ (3,9%), com os ramificados C₁₇ representando menos de 3,0% do total de ácidos graxos.

Em geral, os LCFA, como ocorreu para outros ácidos graxos, foram encontrados em maior concentração na UB do que em FB (Tabelas 5.2 e 5.3). Uma maior contribuição desses ácidos graxos foi observada, em média, no verão em relação ao inverno para as duas enseadas (Tabelas 5.2 e 5.3). Os LCFA apresentaram, porcentagens médias de 9,2% do total de ácidos

nos sedimentos superficiais analisados. O fato dos LCFA derivarem das epicutículas de vegetais superiores faz com estes compostos sejam atribuídos e utilizados como marcadores do aporte terrestre em sistemas marinhos (e.g. Eglinton & Hamilton, 1967; Cranwell, 1982). Elevadas abundâncias relativas de LCFA foram encontradas nas estações 3 e 4 (FB), principalmente durante o verão (Tabela 5.2). Na UB, o material de origem terrestre esteve mais associado às estações centrais (U6S e U7S) durante o verão, enquanto no inverno os LCFA foram mais abundantes nas estações U5W e U6W (Tabela 5.3).

A contribuição de PUFA (6,9% o total de ácidos) não apresentou variações entre os períodos (Tabelas 5.2 e 5.3). A presença de PUFA em sedimentos marinhos indica o aporte de material fresco e lábil de origem fitoplanctônica (e.g. Parrish et al., 2005). O principal PUFA na área de estudo foi o C_{20:5 ω 3} (3,0%), seguido por C_{20:4 ω 3} (1,7%) e concentrações reduzidas de PUFA C₁₆, C₁₈ e C₂₂ (<1,0%). Elevadas concentrações de PUFA foram observadas na UB, particularmente em U6S e U5W (Tabela 5.3).

Álcoois

Os *n*-álcoois dos sedimentos costeiros de Ubatuba mostraram uma predominância de cadeias pares sobre ímpares. Em geral, *n*-álcoois de cadeia curta (SCOH), da série C₁₆OH ao C₂₂OH, foram mais abundantes do que os *n*-alcanóis de cadeia longa (LCOH, da série C₂₄OH ao C₃₀OH) (Tabelas 5.2 e 5.3). Fitol dominou a fração dos alcoóis, representando em média 53,0% (Tabelas 5.2 e 5.3). Como fitol é derivado da hidrólise da molécula de clorofila-*a* (Rontani & Volkman, 2003) este marcador é geralmente atribuído ao fitoplâncton (Wakeham et al., 2002). Os SCOH derivam de fontes marinhas, principalmente o zooplâncton (Sargent, 1976; Falk-Petersen et al., 1999), e os LCOH são atribuídos a vegetais superiores (Eglinton & Hamilton, 1967; Cranwell, 1982). Adicionalmente, Volkman et al. (1999) propuseram microalgas como fontes do álcool C₂₂OH, já que este representa um *n*-alkanol importante em eustigmatofíceas de ambientes marinhos e de água doce.

Tabela 5.2. Concentrações (ng/g SS) de ácidos graxos*, álcoois**, diols***, keto-ols*** e alquenonas**** em sedimentos superficiais da Enseada da Fortaleza.

Compostos/Estações	Verão 2005					Inverno 2005				
	F1S	F2S	F3S	F4S	% Média	F1S	F2S	F3S	F4S	% Média
SCFA	1947,5	904,7	958,7	1558,0	45,2%	1456,8	800,3	929,5	1293,0	49,9%
LCFA	79,3	186,1	576,9	391,0	11,7%	114,1	140,0	245,7	289,2	5,5%
BRANCH	321,0	416,2	306,8	366,8	12,9%	543,9	708,3	619,6	685,9	10,9%
MUFA	989,8	604,4	381,8	900,6	24,2%	1052,9	706,5	683,4	944,5	27,5%
PUFA	303,7	101,6	64,2	286,5	6,0%	475,1	104,7	145,9	177,9	6,1%
Ácidos graxos totais	3641,3	2213,0	2288,4	3502,9		3642,9	2459,8	2624,1	3390,5	
					% Média					% Média
SCOH	18,8	108,3	2899,7	391,1	23,4%	138,5	247,6	109,3	345,5	23,0%
Fitol	102,3	178,0	3336,0	731,3	48,8%	369,3	231,0	116,4	428,0	61,8%
LCOH	25,4	107,9	4488,4	371,3	27,9%	95,3	209,1	90,1	229,3	15,3%
Total de álcoois	146,6	394,2	10724,2	1493,7		603,1	687,7	315,7	1002,7	
C30diol	4,3	10,9	370,7	44,0		22,8	54,0	20,4	35,0	
C30keto-ol	4,4	16,9	562,1	165,8		4,3	22,1	9,2	31,1	
Alquenonas Totais	15,6	106,3	2733,2	395,0		66,4	216,2	55,2	282,2	

* SCFA= ácidos graxos saturados de cadeia curta (C12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 e 22), BRANCH= ácidos graxos ramificados (iso e anteiso C13, 15 e 17, além do 10-methyl-C16), MUFA= ácidos graxos mono-insaturados (C16, 18 e 20), PUFA= ácidos graxos poli-insaturados (C16:2, 18:2, 20:4, 20:5, 22:5 e 22:6), LCFA= ácidos graxos saturados de cadeia longa (C24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 e 32).

** SCOH= álcoois saturados de cadeia curta (C14, 16, 18, 20 e 22), LCOH= álcoois saturados de cadeia longa (C24, 26, 28, 30 e 32).

*** C30 n-alkan-1,15-diols e o correspondente C30-keto-ol.

**** Soma de alquenonas insaturadas de cadeia longa (C37 e 38).

Tabela 5.3. Concentrações (ng/g SS) de ácidos graxos*, álcoois**, diols***, keto-ols*** e alquenonas**** em sedimentos superficiais da Enseada de Ubatuba.

Compostos/Estações	Verão 2005				% Média	Inverno 2005				% Média
	U5S	U6S	U7S	U8S		U5S	U6S	U7S	U8S	
SCFA	5799,2	17592,2	6516,8	1775,2	35,7%	27838,2	13017,0	2741,2	2464,9	36,5%
LCFA	641,5	3673,9	2098,7	220,0	12,5%	9786,2	3899,3	834,9	244,7	9,5%
BRANCH	1263,5	6274,8	1680,4	681,2	15,6%	12134,0	6646,2	1361,7	1188,9	17,6%
MUFA	3193,3	15067,9	1379,0	1155,0	29,2%	22789,0	9907,6	1937,0	1939,6	28,1%
PUFA	713,7	3921,0	956,3	133,8	7,0%	5467,4	3900,0	523,9	552,4	8,3%
Ácidos graxos totais	11611,1	46529,8	12631,4	3965,2		78014,9	37370,1	7398,7	6390,4	
					% Média					% Média
SCOH	945,7	2435,8	1640,8	333,5	32,0%	2924,4	1521,0	549,6	137,2	21,6%
Fitol	3661,7	12494,2	4480,2	372,0	43,6%	8208,5	4935,8	1359,4	324,5	58,0%
LCOH	479,8	2153,2	1202,6	205,5	24,4%	2939,6	1791,9	645,5	75,1	20,5%
Total de álcoois	5087,1	17083,1	7323,7	910,9		14072,5	8248,8	2554,5	536,8	
C30diol	45,6	402,8	180,0	25,9		108,7	298,8	12,1	24,1	
C30keto-ol	71,1	261,1	164,9	17,2		434,7	83,9	197,1	6,5	
Alquenonas Totais	563,4	2237,9	1421,3	157,6		1684,0	1129,1	528,6	65,9	

* SCFA= ácidos graxos saturados de cadeia curta (C12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 e 22), BRANCH= ácidos graxos ramificados (iso e anteiso C13, 15 e 17, além do 10-methyl-C16), MUFA= ácidos graxos mono-insaturados (C16, 18 e 20), PUFA= ácidos graxos poli-insaturados (C16:2, 18:2, 20:4, 20:5, 22:5 e 22:6), LCFA= ácidos graxos saturados de cadeia longa (C24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 e 32).

** SCOH= álcoois saturados de cadeia curta (C14, 16, 18, 20 e 22), LCOH= álcoois saturados de cadeia longa (C24, 26, 28, 30 e 32).

*** C30 n-alkan-1,15-diols e o correspondente C30-keto-ol.

**** Soma de alquenonas insaturadas de cadeia longa (C37 e 38).

Na FB, as porcentagens de SCOH não apresentaram flutuações sazonais, enquanto fitol mostrou uma maior contribuição no inverno em relação ao verão para o total de álcoois (Tabela 5.2). Em contraste, as porcentagens de LCOH foram maiores no inverno do que no verão em FB (Tabela 5.2). Na UB, SCOH e LCOH mostraram maior abundância relativa no verão, enquanto fitol foi mais abundante no inverno (Tabela 5.3). O aumento na contribuição de fitol durante o inverno foi observado nas estações 1, 2 e 5, indicando provavelmente uma acumulação de MO nestes sedimentos (Tabelas 5.2 e 5.3). As concentrações de LCOH e LCFA foram espacialmente e temporalmente correlacionadas, sugerindo a mesma fonte de MO para estes compostos (i.e. aporte terrestre, Tabelas 5.2 e 5.3).

Esteróis

Neste trabalho 23 esteróis foram identificados, com estruturas de esteróis 4-desmethyl variando entre C₂₆-C₃₀ e esteróis C₂₉ e C₃₀ 4-methyl. A Tabela 5.4 mostra a concentração dos principais esteróis em FB e UB. A composição de esteróis nos sedimentos superficiais da área de estudo foi dominada pelo cholest-5-en-3 β -ol (colesterol, 27 Δ^5 , em média 16,7% do total de esteróis), seguido por 24-ethylcholest-5-en-3 β -ol (29 Δ^5 , 12%) e 24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol (28 $\Delta^{5,22E}$, 9,6%). Outros importantes esteróis como cholesta-5,22E-dien-3 β -ol (27 $\Delta^{5,22E}$), 4 α ,23,24-trimethyl-cholesta-22E-en-3 β -ol (30 Δ^{22}) e 24-methylcholest-5-en-3 β -ol (28 Δ^5) representaram, individualmente, ~6,5% dos esteróis. O 24-nor-cholesta-5,22E-dien-3 β -ol (26 $\Delta^{5,22E}$, 1,1% dos esteróis) foi o único esterol C₂₆ encontrado nos sedimentos de Ubatuba. Embora este esterol seja comumente encontrado em dinoflagelados (Leblond & Chapman, 2002), é mais provável que os esteróis C₂₆ derivem da degradação das cadeias laterais de fitoesteróis (provenientes de microalgas) por organismos em posição superior na cadeia trófica aquática (Volkman, 2003).

Os esteróis da série C₂₇ foram abundantes em nossas amostras (Tabela 5.4), especialmente o 27 Δ^5 , o qual é atribuído a uma fonte marinha, principalmente zooplâncton (Volkman, 1986; Wakeham, 1995). Embora este composto possa ocorrer em microalgas, incluindo diatomáceas, dinoflagelados e primnesiofíceas, o zooplâncton é considerado a maior fonte de colesterol nos sedimentos marinhos (Volkman, 1986). Em Ubatuba, elevadas abundâncias de salpas (principalmente *Thalia democratica*) ocorrem no verão em função do aumento de nutrientes e da biomassa fitoplanctônica (Aidar et al.; 1993; Katsuragawa et al., 1993; Matsuura & Wada, 1994). Esta espécie onívora pode ser a principal fonte de 27 Δ^5 para os sedimentos da área estudada devido às elevadas taxas de ingestão e produção de pelotas fecais

(Paffenhöfer & Lee, 1987). O $27\Delta^{5,22E}$ e o 4-nor-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol ($27nor\Delta^{5,22E}$) poderiam também representar fontes potenciais traçadores de fezes de zooplâncton no sistema marinho (Harvey et al., 1987).

Tabela 5.4. Concentrações (ng/g SS) e porcentagens dos principais esteróis* em sedimentos costeiros de Ubatuba.

Estações									
E. Fortaleza	Total	$27\Delta^{5,22E}$	$27\Delta^5$	$28\Delta^{5,22E}$	$28\Delta^{5,24(28)}$	$28\Delta^5$	$29\Delta^{5,22E}$	$29\Delta^5$	$30\Delta^{22}$
F1S	606,1	46,9	109,8	76,9	52,8	12,7	12,5	58,6	31,9
F2S	1586,2	113,6	196,3	178,3	56,2	90,1	77,3	109,4	92,7
F3S	29388,1	1702,8	3609,7	1806,8	1464,2	738,0	608,5	1594,2	1997,5
F4S	5488,8	377,2	851,5	493,0	231,6	311,9	253,3	399,3	329,0
F1W	1217,8	83,9	235,6	130,9	42,6	68,8	49,8	176,5	60,4
F2W	2219,1	146,1	438,2	225,6	56,9	94,6	95,9	232,4	152,4
F3W	1201,2	85,0	334,2	132,5	34,9	58,2	48,5	89,5	67,1
F4W	3419,7	227,0	501,5	341,4	125,8	170,7	214,6	506,3	243,3
% Média		6,84%	17,48%	10,12%	4,26%	4,47%	4,04%	9,56%	6,05%
E. Ubatuba									
U5S	7195,9	392,6	724,3	488,8	311,5	875,8	360,9	758,3	472,0
U6S	36820,1	1919,4	3577,4	2717,3	1545,2	4456,0	2624,2	5972,1	2591,9
U7S	19713,3	1348,3	2291,2	1995,7	675,3	1254,5	1019,5	1834,5	1433,2
U8S	3620,7	264,2	1297,1	364,8	114,5	200,3	201,7	331,8	115,8
U5W	26298,8	1402,6	3633,9	1797,5	623,8	2179,9	1479,0	6977,8	2167,2
U6W	16145,5	922,9	2017,5	1296,7	464,8	1308,2	899,8	2925,1	1151,6
U7W	5572,0	363,2	976,8	563,2	162,3	352,8	292,4	742,5	484,5
U8W	1128,8	83,1	187,3	142,0	34,0	66,4	65,2	135,6	57,7
Mean Percentage		6,22%	15,96%	8,99%	3,29%	8,10%	5,64%	14,40%	6,66%

* Abreviações a**b,c** para esteróis, onde a é o número de carbono e b,c a(as) posição(ões) da(s) ligação(ões) dupla(a). $27\Delta^{5,22E}$ (cholesta-5,22E-dien-3 β -ol), $27\Delta^5$ (cholest-5-en-3 β -ol), $28\Delta^{5,22E}$ (24-methylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol), $28\Delta^{5,24(28)}$ (24-methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol), $28\Delta^5$ (24-methylcholest-5-en-3 β -ol), $29\Delta^{5,22E}$ (24-ethylcholesta-5,22E-dien-3 β -ol), $29\Delta^5$ (24-ethylcholest-5-en-3 β -ol), $30\Delta^{22}$ (4 α ,23,24-trimethylcholesta-22E-en-3 β -ol).

O 24-methylcholesta-5,22-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,22E}$) foi o mais abundante entre os esteróis C_{28} e, geralmente, é atribuído ao aporte de diatomáceas em sedimentos, porém ocorre abundantemente em outras microalgas (Volkman, 1986). Um marcador mais específico para diatomáceas nos sedimentos marinhos é o esterol 24-methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,24(28)}$) (Barrett et al, 1995), apesar deste estudo apontar uma contribuição relativa de menos de 5,0% para este esterol (Tabela 5.4). As mais elevadas concentrações de $28\Delta^{5,24(28)}$ ocorreram no verão, provavelmente refletindo a maior abundância de diatomáceas nas águas superficiais de Ubatuba durante este período (e.g. Sassi & Kutner, 1982; Aidar et al., 1993). Sendo que as espécies nanoflageladas dominam a produção primária nas águas tipicamente oligotróficas de Ubatuba (e.g. Aidar et al., 1993; Gaeta et al., 1995), estes organismos podem ser esperados como a fonte principal de fitoesteróis para a MO sedimentar. As microalgas

Chlorophyceae e Prasinophyceae contém tipicamente o $28\Delta^5$ como seu principal esterol, enquanto primnesiofíceas e criptofíceas são fontes potenciais de $28\Delta^{5,22E}$ em ambientes de baixa produtividade (Volkman, 1986; Volkman et al., 1994). Estes esteróis foram os mais abundantes nos sedimentos superficiais de ambas enseadas (Tabela 5.4) e, ao menos parcialmente ou em sua maioria, derivam da produção de nanoflagelados. Apesar da fonte autóctone proposta para o $28\Delta^5$, este composto e os esteróis da série C_{29} figuram entre os mais abundantes em plantas vasculares (Goad & Goodwin, 1972; Huang & Menschein, 1976).

O esterol 24-ethylcholest-5-en- 3β -ol ($29\Delta^5$) e o 24-ethylcholesta-5,22E-dien- 3β -ol ($29\Delta^{5,22E}$) são comumente encontrados entre os esteróis de microalgas planctônicas (e.g. diatomáceas e clorofíceas, Volkman et al., 1998), porém a prevalência como os principais esteróis em tecidos epicuticulares de vegetais superiores (Goad & Goodwin, 1972) sem dúvida denota uma origem terrestre para estes compostos nos sedimentos costeiros (Huang & Menschein, 1976; Volkman et al., 1987). Na FB, os esteróis $29\Delta^5$, $29\Delta^{5,22E}$ e $28\Delta^5$ representaram 9,6%, 4,0% e 4,5%, respectivamente, enquanto que na UB estes esteróis representaram 14,4%, 5,6% e 8,1% (Tabela 5.4). A maior contribuição de esteróis de plantas vasculares, LCFA e LCOH na UB em relação à FB sugere um maior aporte de material terrestre em UB, refletindo claramente a maior descarga fluvial na UB. Alternativamente, os esteróis $28\Delta^5$, $29\Delta^5$, $29\Delta^{5,22E}$ e $27\Delta^5$, podem também ser derivados de macroalgas (Canuel & Martens, 1993; Chikaraishi, 2006), as quais representam fontes potenciais de MO autóctone na região (Matsuura & Wada, 1994; Corbisier et al., 2006).

O esterol $30\Delta^{22}$ foi o mais importante entre os esteróis 4-methyl presentes nos sedimentos superficiais de Ubatuba. Este esterol é tradicionalmente atribuído a dinoflagelados, embora possa ser produzido por outras microalgas incluindo as primnesiofíceas (Conte et al., 1995). A composição de esteróis em *Gymnodinium* (Mansour et al., 1999), a qual é a espécie de dinoflagelado mais importante nas águas costeiras de Ubatuba (Sassi & Kutner, 1982), é caracterizada pela dominância de $30\Delta^{22}$. Apesar de dinoflagelados não representarem um grupo fitoplantônico de alta biomassa na plataforma interna de Ubatuba (Aidar et al., 1993), Sassi & Kutner (1982) encontraram abundâncias similares entre diatomáceas e dinoflagelados durante uma investigação anual na Enseada do Flamengo (Ubatuba). As elevadas concentrações de $30\Delta^{22}$ nos sedimentos superficiais da região amostrada sugerem uma contribuição significativa destes organismos como fonte de MO sedimentar nas enseadas rasas de Ubatuba (Tabela 5.4). Entretanto, é importante destacar que o $30\Delta^{22}$ é seletivamente

preservado em relação aos fitoesteróis durante o consumo por organismos heterotróficos (Harvey et al., 1987).

Alkyl-Diols, keto-ol e alquenonas

O C₃₀ alkan-1,15- diol (C₃₀ diol) e o C₃₀ alkyl-keto-1-ol (C₃₀ keto-ol) representaram menos de 1,0% dos lipídios neutros totais nos sedimentos de Ubatuba (Tabelas 5.2 e 5.3). A maior fonte de C₃₀ diol nos ambientes aquáticos marinhos é a microalga eustigmatofícea *Nannochloropsis* (Volkman et al., 1999). Este grupo fitoplanctônico não foi observado ou identificado em Ubatuba (Sassi & Kutner, 1982; Aida et al., 1993). O C₃₀ keto-ol nunca foi registrado em organismos vivos e pode ser derivado dos produtos de oxidação de diols de cadeia longa (Versteegh et al., 1997). As alquenonas de cadeia longa são indicadores precisos do aporte autóctone de haptofíceas, principalmente os cocolitoforídeos *Emiliania huxleyi* e *Gephyrocapsa oceanica* (Marlowe et al., 1984; Brassell, 1993). Estas duas espécies são consideradas as mais abundantes haptofíceas nas águas oceânicas da costa brasileira (Brandini & Fernandes, 1996), embora sejam raras nas águas costeiras de Ubatuba (Aida et al., 1993). A contribuição de alquenonas para fração lipídica da MO foi apenas discreta em sedimentos superficiais de Ubatuba (Figura 5.2, Tabelas 5.2 e 5.3).

5.3.2. Análise de componentes principais

A PCA foi realizada com as contribuições relativas dos lipídios mais importantes normalizados pelo total de ácidos graxos ou total de neutros. Esta análise demonstrou que 51,9% da variância total do conjunto de dados pode ser explicada por dois fatores principais. Os dois fatores estão plotados contra as variáveis (i.e. biomarcadores lipídicos) e também contra os “scores” (i.e. estações oceanográficas) na Figura 5.3. O Fator 1, que explicou 29,9% da variância total, apresentou valores positivos para compostos derivados da MO lábil, como PUFA, o ácido C_{16:1ω7} e o esterol 28Δ^{5,24(28)}, indicando uma elevada qualidade da MO sedimentar. As estações F1S, F2S, F4S, U5S, U7S, e U8S, todas amostradas durante o verão, apresentaram valores positivos para o Fator 1 (Figura 5.3), evidenciando claramente a influência do aporte de diatomáceas (i.e. 28Δ^{5,24(28)}) e o aumento da produção biológica na coluna de água no período (Sassi & Kutner, 1982; Aida et al., 1993; Gaeta et al., 1995). Compostos que apresentaram valores negativos no Fator 1 (e.g. marcadores de bactérias, 30Δ²², alquenonas e os lipídios de cadeia longa) indicam a influência de uma MO com características refratárias (Figura 5.3). As estações F3S e a maioria das estações amostradas

durante o inverno na FB apresentaram valores negativos para este Fator, demonstrando uma diferença temporal na qualidade da MO sedimentar.

Figura 5.3. Análise de componentes principais (PCA) realizada com os principais biomarcadores lipídicos e as estações do litoral raso de Ubatuba. As elipses em cinza na PCA Fatores mostram opostos: (i) compostos refratários (à esquerda) e; (ii) os mais lábeis (à direita). Detalhes das abreviações estão presentes no texto.

O Fator 2 explicou 22,0% da variância dos dados e os valores negativos estiveram associados aos principais marcadores de fitoplâncton e zooplâncton, respectivamente o $28\Delta^{5,22}$ e $27\Delta^5$ (Figura 5.3). Fitol e os esteróis $28\Delta^5$ e $29\Delta^5$ apresentaram valores positivos e podem ser associadas à uma fonte distinta das convencionais (i.e. fitoplâncton e plantas vasculares). A posição central no Fator 2 para marcadores de fonte terrestres e os valores negativos para compostos derivados da produção pelagial sugerem uma fonte adicional para os compostos com valores positivos para o Fator 2 (fitol, $28\Delta^5$ e $29\Delta^5$). Dentre as potenciais fontes de MO no ecossistema costeiro de Ubatuba, a possibilidade de contribuição de macroalgas é sugerida. Estes organismos são comumente encontrados nos costões rochosos presentes em todo litoral dos Estados de São Paulo e Rio de Janeiro (Széchy & Paula, 2000), sendo que na região de estudo são descritos como fontes importantes de MO para o material em suspensão, os sedimentos e a cadeia trófica bêntica (Matsuura & Wada, 1994; Corbisier et

al., 2006). O Fator 2 na PCA “scores” separou espacialmente as estações 5 e 6 das demais (Figura 5.3). Este resultado parece estar associado à intensa produção e deposição de MO derivada de uma mescla de fontes (lábeis e refratárias) na Enseada de Ubatuba. Em contrapartida, os valores negativos apresentados pelas estações F1S, F2S, F3W, F4S, U7S E U8S parecem ligados com um material de alta qualidade (Figura 5.3).

5.3.3. Aportes autóctone e alóctone

Uma variedade de fontes marinhas contribuem para a composição da MO que é depositada nos sedimentos costeiros de Ubatuba. Estas incluem o fitoplâncton, fezes e carapaças do zooplâncton, organismos bênticos autotróficos (microfitobentos e macroalgas) e heterotróficos, bem como bactérias na coluna de água e em sedimentos. Durante o verão, a influência conjunta da ACAS e as intensas chuvas são provavelmente fatores cruciais que governam o aumento da produção de diatomáceas no sistema costeiro de Ubatuba (Aidar et al., 1993; Gaeta et al., 1999b). O marcador mais preciso deste aporte, o esterol $28\Delta^{5,24(28)}$, mostrou concentrações mais elevadas no verão do que no inverno, indicando um aporte de MO lábil no sistema sedimentar (Tabela 5.4). A mesma tendência pode ser observada no Fator 1 da PCA “scores”, onde a maior parte dos “scores” positivos representaram estações amostradas durante o verão (Figura 5.3).

Embora o $30\Delta^{22}$ tenha um potencial maior de preservação em relação aos fitoesteróis no ambiente marinho (Harvey et al., 1989), a abundância relativamente elevada desses marcadores de dinoflagelados, principalmente na UB (Tabela 5.4), pode estar atrelada ao florescimento de espécies fitoplanctônicas oportunistas em águas costeiras de Ubatuba (Kutner & Sassi, 1978; Owen et al., 1992; Ganesella-Galvão et al., 1995). Estes eventos podem ser claramente influenciados pelo despejo de esgoto doméstico via aporte fluvial, como destacado por Muniz et al. (2006).

Infelizmente, apesar da importância dos nanoflagelados na estruturação das comunidades fitoplanctônicas de águas costeiras em Ubatuba, a composição taxonômica deste grupo foi pobremente descrita em relação às diatomáceas (Sassi & Kutner, 1982; Aidar et al., 1993; Gaeta et al., 1995; 1999b). Elevadas concentrações dos esteróis $28\Delta^{5,22E}$ e $28\Delta^5$ (Tabela 5.4), os quais são abundantes em prymnesiofíceas, criptofíceas e clorofíceas (Volkman, 1986; Volkman et al., 1994), encontradas nos sedimentos indicam provavelmente que os

nanoflagelados fitoplanctônicos são os principais responsáveis pelas fontes de MO derivada da produção fitoplanctônica (esteróis C_{28}) em regiões rasas de Ubatuba.

As potenciais fontes de $27\Delta^5$ e $27\Delta^{5,22E}$, os quais apresentaram elevadas concentrações na área de estudo (Tabela 5.4), são as salpas *Thalia democratica*, fitoplâncton e os organismos bênticos. Apesar da fauna bêntica poder contribuir como fonte para os compostos $27\Delta^5$ e o ácido C_{16} (e.g. Wakeham et al., 1997b), ambos encontrados em elevadas concentrações (Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4), nenhuma correlação entre a abundância dos organismos da macro ou meiofauna com estes compostos foi observada nestes sedimentos (dados não publicados). Portanto, é mais provável que a fonte dos esteróis C_{27} seja em sua maior parte proveniente de salpas. Estes organismos são conhecidos por alimentarem-se preferencialmente de nanoflagelados ao invés de diatomáceas (Vargas & Madin, 2004). Porém, como em Ubatuba as diatomáceas possuem tamanho reduzido e a biomassa fitoplanctônica é dominada por nanoflagelados (Gaeta et al., 1995), provavelmente a maior parte da produção de MO derivada do fitoplâncton é transportada para os sedimentos superficiais através de pelotas fecais de salpas em períodos produtivos. A produção pelágica (fitoplâncton e zooplâncton, $\Sigma Zoo\&Fito$) nas estações durante os dois períodos amostrados está representada na Figura 5.4.

Outra fonte importante de MO autóctone para os sedimentos superficiais da região costeira de Ubatuba são as macroalgas bênticas associadas a costões rochosos no entorno das enseadas. Estudando isótopos estáveis de carbono e nitrogênio, Matsuura & Wada (1994) sugeriram a importância desses organismos como fontes de MO nos sedimentos da plataforma interna de Ubatuba. Em um estudo similar, Corbisier et al. (2006) registraram não somente a importância do material derivado de macroalgas como fonte da MO particulada em suspensão, mas como para a estrutura trófica de áreas rasas em Ubatuba. Os esteróis mais abundantes em macroalgas marinhas são $29\Delta^5$, $28\Delta^5$, $27\Delta^5$ e $29\Delta^{5,22E}$ (Chikaraishi, 2006; Canuel & Martens, 1993), com algumas variações na contribuição relativa destes compostos comparando-se as espécies de macroalgas marrons e vermelhas. Além de esteróis, macroalgas podem também representar uma fonte importante de MUFA e PUFA no ambiente marinho, com destaque para os ácidos graxos $C_{18:1\omega9}$ e $C_{20:5\omega3}$ (Alfaro et al., 2006). Estes componentes lipídicos figuraram entre os compostos mais abundantes nos sedimentos amostrados (Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4). Durante os eventos de frentes frias, o impacto de ondas em costões rochosos associado à elevada energia hidrodinâmica podem ser responsáveis, respectivamente, pela remoção e pelo transporte de MO derivado das macroalgas para os sedimentos adjacentes.

Figura 5.4. Contribuição relativa (%) das fontes principais de MO nos sedimentos superficiais das estações amostradas na região costeira de Ubatuba. $\Sigma Terr$ (somatório dos LCFA e LCOH), $\Sigma Zoo\&Fito$ (somatório dos esteróis C_{27} e C_{28} , com exceção do $28\Delta^5$) e ΣBac (somatório dos BRANCH, ácidos graxos saturados C_{13} , 15 e 17 e o $C_{18:1\omega7}$).

BRANCH e o ácido graxo $C_{18:1\omega7}$ (ΣBac) são geralmente atribuídos a bactérias redutoras de sulfato (e.g. Parkes & Taylor, 1983) e estes contribuíram com 1,0% a 21,5% do total de ácidos graxos nos sedimentos costeiros de Ubatuba (Figura 5.4). Estes valores são ligeiramente inferiores às porcentagens encontradas (~30%) no ambiente costeiro subtropical de Cape Lookout Bight (Carolina do Norte, EUA), durante o período máximo de redução de sulfato em sedimentos superficiais (Canuel & Martens, 1993). A conversão de estenóis a estanóis, exclusivamente mediada por bactérias, é um processo anaeróbico que ocorre nas

interfaces óxica-anóxica da coluna de água ou sedimentos (e.g. Wakeham, 1995). De acordo com Wakeham (1989), os valores da razão estanóis/estenóis em águas subóxicas e anóxicas variam entre 0,6 a 1,2. As águas de fundo de Ubatuba são frequentemente descritas como bem oxigenadas, porém uma diminuição de ~60% no teor de oxigênio dissolvido pode ser observada em função do aumento da produtividade primária no verão (Braga & Müller, 1998). Entretanto, nossos resultados apontam valores das taxas estanol/estenol variando entre 0,20 a 0,94, com média de 0,44, que aparentemente indicam sedimentos bem oxigenados. A contribuição de ácidos graxos derivados de bactérias foi maior no inverno em relação ao verão (Tabelas 5.2 e 5.3). Estes resultados contrastantes sugerem a utilização preferencial de MO lábil durante o verão por bactérias e a conversão deste material em biomassa bacteriana nos períodos de outono e inverno, assim como encontrado por Canuel & Martens (1993).

A contribuição de MO terrestre, representada pelos LCFA e LCOH (Σ Terr) derivados de plantas superiores, variou de 2,4 a 11,0% do total de lipídios (Figura 5.4). Em Ubatuba, a proximidade da Mata Atlântica pode favorecer a contribuição de material derivado de plantas superiores no sistema costeiro. As mais elevadas concentrações e abundâncias relativas de marcadores terrestres foram observadas na UB (Tabelas 5.2 e 5.3). Estes resultados apontam a intensa acumulação do material alóctone nos sedimentos da UB em relação à FB, fato provavelmente relacionado com a maior descarga fluvial e com a menor energia hidrodinâmica na coluna de água (Figura 5.1, Tabela 5.1). Vários autores descrevem a importância do regime de chuvas não somente no aporte de MO terrestre para o ambiente costeiro (Mahiques, 1995; Burone et al., 2003; Muniz et al., 2006), mas como na entrada de nutrientes via descarga fluvial para a produção fitoplanctônica (Aidar et al., 1993; Gaeta et al., 1999b).

5.3.4. Controle das forças ambientais sobre a composição da MO nos sedimentos de Ubatuba

Os meses de verão são os mais importantes para a chegada de material lábil nos sedimentos do litoral raso de Ubatuba. A alta produtividade da coluna de água é refletida no sedimento pela elevada contribuição de MO derivada de material fitoplanctônico e zooplanctônico (Figura 5.4). No verão as altas concentrações de fitoesteróis, principalmente o $28\Delta^{5,24(28)}$, indicaram que diatomáceas são importantes fontes de MO lábil (Figura 5.4). Adicionalmente, as salpas, as quais apresentam abundância máxima durante este período

(Katsuragawa et al., 1993), representam o veículo potencial de transporte da MO derivada da produção fitoplanctônica para os sedimentos superficiais. A reduzida influência de ondulações durante o verão (dados não publicados) pode ter facilitado a deposição da MO nas áreas centrais das enseadas estudadas, como observado por Mahiques (1995), Mahiques et al. (1998) e Burone et al. (2003). Os lipídios terrestres e lábeis acumularam-se nas estações centrais durante o verão (F3S, U6S, e U7S, Figura 5.2, Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4), provavelmente refletindo o padrão de circulação nas enseadas semi-fechadas de Ubatuba durante este período, o qual cria uma zona central de deposição. A maior contribuição relativa de MO pelagial ($\Sigma\text{Zoo\&Fito}$, Figura 5.4) neste período, principalmente na UB, pode também estar ligada ao processo de eutrofização cultural (Zimmerman & Canuel, 2000) via despejo de esgoto doméstico (Burone et al., 2003; Muniz et al., 2006), porém nenhum indício pôde ser comprovado.

Durante o inverno, a intensa passagem de frentes frias (predomínio de ondulações de S-SE, dados não publicados) influenciou a deposição da MO e esta acumulou-se em estações mais rasas (Figura 5.2). A maior energia hidrodinâmica em toda a região provoca a ressuspensão do material sedimentar e o transporte de MO mais intenso durante o inverno se comparado ao verão. Estas evidências foram observadas pelo decréscimo substancial da concentração de lipídios nas estações centrais e externas (F3S, F4S, U6S e U7S) e a mudança espacial na acumulação de MO para estações mais rasas durante o inverno (F1W, F2W e U5W) (Figura 5.2, Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4). As elevadas concentrações e a qualidade intermediária da MO durante o inverno (ver PCA, Figura 5.3) sugerem fontes adicionais e distintas das contribuições terrestres e pelágicas para a MO sedimentar. Além de atuar na ressuspensão de nutrientes dos sedimentos para a coluna de água, aumentando assim a produção fitoplanctônica (Gaeta et al., 1999b), a elevada hidrodinâmica local pode intervir nos processos de erosão e transporte da MO particulada.

Sugere-se que, o transporte de detritos em suspensão derivado de macroalgas e vegetais superiores para o sedimento pode ter acarretado o aumento considerável na concentração e a diminuição na qualidade da MO sedimentar observados durante o inverno. Estes resultados contrariam em parte os estudos de Mahiques (1995) e Mahiques et al. (1998), evidenciando que as concentrações e a contribuição relativa da MO terrestre não variam temporalmente. Os resultados do presente estudo indicam que há uma influência temporal mais significativa do gradiente de energia hidrodinâmica das enseadas do que do aporte fluvial sobre a

variabilidade espacial na acumulação de MO. Esta variação espaço-temporal pode ser fundamental para os processos de preservação da MO no litoral raso de Ubatuba.

CAPÍTULO 6

O ambiente sedimentar das lagoas costeiras de Saquarema: fontes da matéria orgânica através da análise de biomarcadores lipídicos

Abstract

The coastal lagoon of Saquarema has multiple sources of nutrients, such as riverine discharge and tidal exchange of waters with the adjacent coastal ocean, which are thought to enhance biological production in the system. In addition, the proximity of urbanized areas also influences the balance between natural and cultural eutrophication. In this study, we aimed to assess the sources of organic matter in surface sediments of Saquarema lagoonal system through the analysis of lipid biomarkers. Lipids are important to geochemical investigations due to their structural diversity, and stability in aquatic environments. Our results evidenced that sedimentary organic matter is mainly derived from autochthonous sources, with terrestrial markers representing only 7% of total lipids. This result is probably coupled with the high biological production in the water column of the lagoons. Phytoplankton dominated the contribution of autochthonous material to the sediments, while bacteria and benthic organisms played an important role reworking refractory carbon and consuming labile material, respectively. Changes in the autotrophic community since the late 80s can be attributed to the permanent and artificial opening of the channel, which communicates the lagoonal system to the adjacent coastal ocean. This issue is important to the biogeochemical cycles in the lagoonal system of Saquarema and its potential consequences to the organic matter composition are discussed.

Resumo

As lagoas de Saquarema recebem múltiplas fontes de nutrientes, os quais são responsáveis pela alta produção biológica desse sistema aquático. Além disso, a proximidade de áreas urbanizadas também influencia no balanço entre a eutrofização natural e cultural. O objetivo principal do presente estudo foi descrever as fontes de material orgânico nos sedimentos superficiais do sistema lagunar de Saquarema através da análise de biomarcadores lipídicos. Lipídios são importantes nas investigações geoquímicas pois são estruturalmente diversos e relativamente estáveis em ambientes aquáticos. Os resultados deste Capítulo evidenciaram a dominância de fontes autóctones com contribuição terrestre representando apenas 7% do total de lipídios. Há um predomínio de material orgânico sedimentar derivado da produção

fitoplanctônica, enquanto bactérias e organismos bênticos possuem papel importante no retrabalhamento do carbono refratário e no consumo da fração lábil, respectivamente. As modificações da comunidade planctônica da década de 80 para os dias atuais podem ser atribuídas à abertura artificial da barra de comunicação com o oceano costeiro adjacente. Esta questão é importante para os ciclos biogeoquímicos do sistema lagunar e as consequências da abertura da barra de Saquarema para a composição de matéria orgânica sedimentar são discutidas ao longo deste Capítulo.

6.1. INTRODUÇÃO

Lagunas costeiras representam um ambiente-tampão natural entre áreas altamente urbanizadas e o oceano adjacente no setor Norte do Estado do Rio de Janeiro (22-23°S e 42-43°W) (Zink et al., 2004). Estas áreas são caracterizadas por uma série de lagoas mesotróficas a hipertróficas sujeitas à eutrofização natural ou antropogênica (Carmouze et al., 1991). Apesar do considerável número de estudos que investigaram a comunidade fitoplanctônica (e.g. Domingos & Carmouze, 1993), o metabolismo da coluna de água e do bentos (Machado & Knoppers, 1988; Carmouze et al., 1991) e as propriedades químicas e físicas (Knoppers et al., 1991) das lagunas de Saquarema, nenhum trabalho focou na origem da matéria orgânica (MO) do ambiente sedimentar.

Apesar das variações sazonal e interanual na produtividade primária, descarga fluvial e modificações climáticas bruscas (e.g. ressacas e tempestades) dificultarem o estudo das fontes de MO em áreas costeiras, os ambientes sedimentares possuem importância singular para o ciclo do carbono global. Os elevados aportes de MO proveniente dos sistemas continental e marinho podem perfazer até 90% do total de carbono orgânico enterrado e preservado nos oceanos (Berner, 1982; Hedges & Keil, 1995). Sedimentos superficiais providenciam informações importantes sobre a produção na coluna de água, transporte e degradação da MO no ambiente marinho, pois registram uma história integrada de processos ocorrendo na escala de poucos dias a meses (Zimmerman & Canuel, 2001). Portanto, o estudo das fontes de MO nos sedimentos superficiais e a identificação dos processos que afetam seu destino em ambientes aquáticos são essenciais para o desenvolver um melhor entendimento da preservação de carbono nos ecossistemas costeiros.

Vários métodos têm sido utilizados para identificar a origem da MO em áreas costeiras do Brasil, incluindo medidas elementares (Mahiques, 1995; Burone et al., 2003), isotópicas e moleculares (Carreira et al., 2002; Mater et al., 2004; Zink et al., 2004; Muniz et al., 2006). Biomarcadores lipídicos podem fornecer informações valiosas a respeito da origem,

transporte e processos de transformação da MO sedimentar devido a sua estabilidade em ambientes aquáticos (i.e. potencial de preservação), diversidade estrutural e relativa especificidade às fontes biológicas (Wakeham et al., 1997b). O objetivo deste trabalho foi descrever as fontes e alterações da MO em sedimentos superficiais (0-2 cm) do sistema lagunar de Saquarema através de uma análise extensiva e detalhada de várias classes lipídicas. Ácidos graxos, álcoois, esteróis e alquenonas foram analisados com o propósito de avaliar a relativa importância do aporte alóctone e autóctone da MO neste importante ecossistema costeiro da região SE do Brasil.

6.2. ÁREA DE ESTUDO

O sistema lagunar de Saquarema possui uma área de aproximadamente 25 km², profundidade média de 1,15 m, e é composto por cinco compartimentos principais: (i) Lagoa de Fora (comunicação com o oceano adjacente); (ii) Lagoa do Boqueirão; (iii) Lagoa Jardim; (iv) Lagoa da Urussanga; e (v) Lagoa de Jaconé (Carmouze et al., 1991; Wasserman, 2000; Figura 6.1). A laguna de Jaconé é conectada ao sistema lagunar de Saquarema através de um longo canal que no passado atravessava uma área alagadiça de circulação restrita devido à presença de macrófitas *Typha domingensis*. Atualmente, a intensa urbanização da região vem destruindo os bancos de macrófitas em alguns locais e o canal passou a ter uma maior área hídrica (Wasserman, 2000). A Lagoa da Urussanga recebe o maior aporte de água doce neste sistema, com 80% dos nutrientes derivados do rio Mato Grosso, enquanto que a Lagoa de Fora representa a única conexão do sistema lagunar com o oceano adjacente (Domingos & Carmouze, 1993). A amplitude de maré era limitada a 0,01 m na Lagoa Urussanga e 0,04 m na Lagoa de Fora (Knoppers et al., 1991) e o sistema podia ser definido de acordo com Kierfve (1986) como “afogado”, quando a conexão arenosa com o oceano adjacente era controlada por eventos naturais. O aporte fluvial elevado e as altas taxas de sedimentação, estimadas em 1,25 cm/ano (Wasserman, 2000), tornavam os processos de colmatção um problema eminente. Entretanto, a partir do ano 2000 a comunicação com o oceano foi artificialmente aberta e as constantes trocas com as correntes de maré modificou o sistema lagunar para um ambiente mais salino, além do aumento da altura média da laguna por alagamento (Wasserman, 2000).

O sistema lagunar de Saquarema é dominado pela produção autotrófica do fitoplâncton principalmente durante o verão austral (valores de até 180 µg.clorofila-a/L), com contribuição negligenciável da produção de micro- e macroalgas bênticas (Carmouze et al., 1991; Knoppers et al., 1991). A produção primária anual é de aproximadamente 400 g C m⁻²y⁻¹.

¹ (Knoppers et al., 1991), com predominância de cianobactérias (*Oscillatoria* sp., *Synechocystis salina* e *Synechococcus elongatus*) e primnesiofíceas (*Pavlova lutheri*), além da importância secundária de diatomáceas, dinoflagelados, prasinofíceas, criptofíceas, euglenofíceas e clorofíceas (Domingos & Carmouze, 1993). De acordo com Domingos & Carmouze (1993) há um predomínio de espécies nanofitoplancônicas e o zooplâncton desse sistema aquático possui baixa biomassa (Knoppers et al., 1991). O aporte de nutrientes no sistema lagunar de Saquarema é limitado a três fatores principais: (i) intrusões de água salina; (ii) descarga fluvial e intensidade do regime de chuvas; e (iii) aporte de nutrientes provenientes do esgoto doméstico e das atividades agrícolas (Carmouze et al., 1991; Knoppers et al., 1990; Knoppers et al., 1991; Wasserman, 2000; Wasserman & Alves, 2004).

Figura 6.1. O sistema lagunar de Saquarema. Estações estão indicadas pelos pontos negros e a seta indica a comunicação do sistema com o oceano adjacente. (modificado de Knoppers et al., 1991).

6.3. METODOLOGIA

Quatro estações foram escolhidas e amostradas em Fevereiro de 2005: (i) Lagoa do Boqueirão (St. 1); (ii) Lagoa Jardim (St. 2); (iii) Lagoa da Urussanga (St. 3); e (iv) Lagoa de Jaconé (St. 4) (Figura 6.1). Os sedimentos foram coletados com “corers” de acrílico (10 cm de diâmetro interno) em profundidades de ca. 1,2 m. Os primeiros 2 cm da coluna sedimentar foram amostrados e armazenados em gelo no campo. No laboratório, os sedimentos foram liofilizados e análises de carbono elementar e lipídios foram conduzidas. A quantificação de carbono orgânico total foi realizada em um aparelho Carlo Erba (CHN) após acidificação com HCl.

Para a análise de lipídios aproximadamente 10 g de sedimentos liofilizados foram extraídos com uma mistura de diclorometano:metanol (9:1 v/v) utilizando-se o aparelho

automatizado ASE-200 (Accelerator Solvent Extractor, Dionex®) a 100°C e 1500 psi por 15 minutos. O extrato lipídico total (ELT) foi concentrado a um volume de 4 mL por evaporação rotativa e o solvente modificado para hexano. Os ELTs foram saponificados utilizando-se uma solução aquosa 0,5 N KOH, e os lipídios neutros extraídos da solução básica (pH > 13) com hexano (3x).

A solução residual foi acidificada com a adição de HCl até estabilizar o pH < 2 e os lipídios ácidos foram obtidos após extração com hexano (3x). Lipídios neutros foram fracionados em classes por cromatografia sólida (16 cm em comprimento e 4 mm de diâmetro interno) em alumina gel (2 g Al₂O₃, 80-200 malha) ativada. Duas frações foram coletadas após eluição com as soluções 10 mL hexano:diclorometano (9:1 v/v) (hidrocarbonetos, A1, não utilizados neste trabalho) e 20 mL diclorometano:metanol (1:1 v/v) (contendo *n*-álcoois, esteróis, alkyl-diols, keto-ols e alquenonas). As frações ácida e neutra A2 foram metiladas usando BF₃ (14% em metanol) e derivatizadas com bis(trimetilsilil)-trifluoracetamida em piridina, respectivamente, resultando em ácidos graxos metil ésters (FAME) e trimetilsilil (TMS) éteres. Estes procedimentos foram conduzidos anteriormente antes da injeção em cromatografia gasosa (GC).

Os lipídios foram quantificados no aparelho GC Fisons 8160 com injeção “on-column” (40°C) e detector de íons (FID). As separações foram realizadas em uma coluna DB-1 (60 m x 0,25 mm, 0,25 µm filme, J&W Scientific Inc.), sendo o gás carreador hidrogênio e diferentes programas de temperatura utilizados para os FAME e os TMS-éteres. Imediatamente antes de cada injeção em GC-FID, C₁₉ FAME e 5α(H)-colestano foram adicionados às amostras como padrões internos de FAME e TMS-éteres, respectivamente. A temperatura no forno do GC foi programada para 120-320°C ao fluxo de 3°C/min com pressão de hidrogênio a 1,5 psi para os FAME. Para os TMS-éteres o programa da rampa de temperatura foi de 3°C/min de 120-325°C. A aquisição e o processamento dos dados foram realizados com o software da Justice Laboratories Chromoperfect (4.4.0). Amostras selecionadas foram analisadas em GC-espectrômetro de massa (MS), Hewlett-Packard 6890/5973 GC-MS, operando em modo impacto de elétrons (70 eV) para confirmar a identificação e pureza dos picos observados no GC-FID. Réplicas das amostras foram conduzidas durante todos os experimentos e a variação média observada entre estas foi de 11,1% para FAME e 9,0% para os neutros A2.

Análise de componentes principais (PCA) foi utilizada para interpretação dos dados neste estudo. Vários biomarcadores aqui utilizados possuem múltiplas fontes e, portanto, são

ambíguos na indicação das diferentes fontes de MO (Wakeham et al., 2002). Neste sentido, as análises PCA foram empregadas para reduzir a escala multidimensional do conjunto de dados obtidos. Uma única matriz com os biomarcadores mais abundantes (i.e. variáveis) foi normalizada antes da análise PCA. Através de combinações lineares, a PCA determina um valor para cada variável em cada fator (ou componente principal) e o mesmo ocorre para os valores dos “scores” (neste caso as estações de coleta). Fatores determinam a porcentagem de explicação da variância dos dados, embora as correlações entre as variáveis também são examinadas. O software Aabel 1.5.8[®] foi utilizado nas análises estatísticas multivariadas.

6.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os lipídios totais (soma dos FAME e os neutros A2) representaram 0,4 (St. 1) a 4,0% (St. 3) do carbono orgânico total (COT) nos sedimentos superficiais, com valores médios de 2,5%, os quais são duas ordens de magnitude maiores que os valores encontrados em sedimentos da plataforma continental SE da costa brasileira (Capítulos 3 e 4). As concentrações totais de ácidos graxos foram em média de 364,8 µg/g de sedimento seco (SS) e 16,9 mg/g COT, enquanto os neutros A2 apresentaram em média valores de 177,9 µg/g SS e 8,4 mg/g COT (Tabela 6.1 e 6.2). Entre os ácidos graxos, os saturados de cadeia curta (SCFA) mostraram a maior abundância relativa (51,4% do total de ácidos graxos), seguidos pelos mono-insaturados (MUFA, 26,7%), os saturados de cadeia longa (LCFA, 8,6%), os de cadeia ramificada (BRANCH, 7,5%) e os poli-insaturados (PUFA, 5,7%). Na fração neutra A2 os esteróis representaram em média 50,1%, álcoois 44,5%, aquenonas 4,1% e os C₃₀ keto-ols e alkyl-diols 1,3%.

As Tabelas 6.1 e 6.2 mostram a concentração das classes lipídicas mais importantes em sedimentos das quatro estações amostradas no sistema lagunar de Saquarema. A estação St. 2 apresentou o maior conteúdo relativo de lipídios por grama de SS (Tabela 6.1). Esta estação é a que apresentou as porcentagens mais elevadas de COT, sendo que seus sedimentos são compostos basicamente por restos de material vegetal (aparentemente macrófitas) e sedimentos finos. Na estação St. 3 foram encontradas as maiores concentrações de lipídios totais (ácidos graxos e neutros A2) relativas ao COT (Tabelas 6.1 e 6.2), talvez por esta estação ser localizada na Lagoa de Urussanga, onde ocorre o maior aporte fluvial do sistema (Figura 6.1). A distribuição espacial dos biomarcadores será discutida nas seções seguintes.

Tabela 6.1. Concentrações de COT (%) e ácidos graxos selecionados ($\mu\text{g/g SS}$ e mg/g COT) no sistema lagunar de Saquarema.

	St. 1	St. 2	St. 3	St. 4	Mean
% COT	2,3%	16,9%	0,2%	0,3%	4,9%
Ácidos graxos ($\mu\text{g/g SS}$)					
SCFA	57,0	656,4	41,0	18,8	193,3
LCFA	14,3	95,6	3,8	3,0	29,2
MUFA	14,3	296,3	32,8	12,3	88,9
PUFA	1,5	75,2	5,5	3,5	21,4
BRANCH	10,4	110,3	5,7	1,6	32,0
Total	97,4	1233,7	88,7	39,4	364,8
Ácidos graxos (mg/g COT)					
SCFA	1,5	7,5	10,5	13,5	8,2
LCFA	0,4	1,1	1,0	2,2	1,2
MUFA	0,4	3,4	8,4	8,8	5,2
PUFA	0,0	0,9	1,4	2,5	1,2
BRANCH	0,3	1,3	1,4	1,2	1,0
Total	2,5	14,2	22,8	28,1	16,9

Carbono Orgânico Total (COT).

Ácidos graxos saturados de cadeia curta (SCFA): $<C_{23}$.

Ácidos graxos saturados de cadeia longa (LCFA): $>C_{23}$.

Ácidos graxos mono-insaturados (MUFA): $C_{16:1}$, $C_{18:1}$ e $C_{20:1}$.

Ácidos graxos poli-insaturados (PUFA): $C_{16:2}$, $C_{18:2}$, $C_{20:4}$, $C_{20:5}$, $C_{22:5}$ e $C_{22:6}$.

Ácidos graxos de cadeia ramificada (BRANCH): iso e anteiso- C_{13} , C_{15} e C_{17} e 10-methyl- C_{16} .

6.4.1. Ácidos Graxos

De acordo com a distribuição de ácidos graxos, o material orgânico sedimentar de Saquarema possui origem predominantemente autóctone evidenciada pela dominância relativa de SCFA sobre LCFA (Tabela 6.1). Os homólogos C_{16} (24,0%), C_{18} (8,0%) e C_{15} (7,6%) foram compostos dominantes entre os ácidos graxos. A ocorrência de SCFA em ambientes aquáticos é atribuída geralmente a uma mistura de fontes planctônicas (i.e. fitoplâncton, zooplâncton e bactéria) (e.g. Cranwell, 1982; Wakeham & Bier, 1991). Apesar disso, a macrófita *Typha* é conhecida por apresentar C_{20} e C_{22} como os principais ácidos graxos (Cranwell, 1984), os quais atingiram somente 4% em abundância relativa, indicando que as fontes mais importantes de SCFA estão relacionadas com a produção planctônica. As mais elevadas abundâncias relativas de SCFA e LCFA foram encontradas na St. 1, decrescendo na St. 4, com as menores porcentagens encontradas na St. 3 (Figura 6.2). Os homólogos C_{24} (2,3%), C_{26} (1,8%) e C_{28} (1,6%) apresentaram as maiores porcentagens entre os LCFA, os quais são principalmente derivados de plantas vasculares (Eglinton & Hamilton, 1967).

Concentrações absolutas (lipídios por grama de SS) de SCFA e LCFA foram maiores na St. 2, a qual contém sedimentos com ~8,7% de COT.

Figura 6.2. Contribuição relativa das classes de ácidos graxos nos sedimentos superficiais das lagoas de Saquarema. Ver Tabela 6.1 para detalhes na abreviação dos compostos.

Os ácidos graxos $C_{16:1\omega7}$ (14,1%), $C_{18:1\omega7}$ (6,1%) e $C_{18:1\omega9}$ (3,3%) foram os mais abundantes entre os MUFA. De maneira similar aos SCFA, os MUFA derivam de uma variedade de fontes planctônicas. A relativamente alta concentração dos ácidos graxos mono-insaturados $C_{16:1}$ em relação aos $C_{18:1}$ (valor médio da razão $C_{16:1}/C_{18:1}$ foi de 1,46) pode indicar um maior aporte fitoplanctônico em relação à produção zooplanctônica para os sedimentos (Dunstan et al., 1994). O $C_{16:1\omega7}$ é um ácido graxo abundante entre os lipídios de diatomáceas, porém figura entre os mais importantes ácidos graxos em bactérias e cianobactérias (Volkman et al., 1998; Wakeham, 1995). Bactérias são também possíveis fontes do ácido $C_{18:1\omega7}$ (Parkes & Taylor, 1983) e o zooplâncton tende a apresentar maiores quantidades de $C_{18:1\omega9}$ do que C_{14} e C_{18} (Sargent, 1976). A contribuição de MUFA para a MO sedimentar foi maior nas estações St. 3 e St. 4 decrescendo em direção ao oceano (Figura 6.2). Alternativamente, as altas abundâncias observadas entre os ácidos graxos mono-insaturados C_{18} podem estar associadas a vegetais superiores (Cranwell, 1982). Zink et al. (2004) sugerem que a grande contribuição de ácidos graxos mono-insaturados nos sedimentos de lagoas semelhantes e localizadas próximas às aqui estudadas pode estar ligada às macrófitas aquáticas.

A reduzida contribuição dos PUFA C_{20:5ω3} (1,8%) e C_{22:6ω3} (0,25%) (Figura 6.2) nos sedimentos superficiais do sistema lagunar de Saquarema é relacionada à natureza lábil destes compostos que são seletivamente degradados, tanto na coluna de água como nos sedimentos (e.g. Canuel & Martens, 1996; Wakeham & Canuel, 2006). A origem desses ácidos graxos no sedimento é atribuída a microalgas (Volkman et al., 1998), apesar da possibilidade dos invertebrados marinhos sintetizarem o C_{22:6ω3} (Sargent, 1976).

Os ácidos graxos ramificados anteiso-C₁₇ (1,9%), aC₁₅ (1,6%) e iso-C₁₅ (1,6%) foram dominantes nas amostras. Os BRANCH foram mais abundantes na estação St. 1 e observou-se um decréscimo na concentração destes compostos em direção à estação St. 4 (Figura 6.2). A presença de BRANCH nos sedimentos de ambientes aquáticos é atribuída as bactérias (Kaneda, 1991; Parkes & Taylor, 1983).

6.4.2. Álcoois

A dominância de álcoois de cadeia curta (SCOH, 30,5%) sobre os álcoois de cadeia longa (LCOH, 8,0%) reforça os resultados encontrados para os ácidos graxos que mostraram a prevalência de MO autóctone em relação à MO alóctone. A razão SCOH/LCOH foi utilizada para avaliar a variação espacial do aporte alóctone para o sistema (Tabela 6.2), sendo que os SCOH são atribuídos à MO marinha e os LCOH à MO terrestre (Cranwell, 1982). Esta razão apresentou valores consideravelmente mais altos na estação St. 3 em relação às outras estações.

O mais importante álcool observado foi o fitol (em média 27,9% do total de lipídios neutros A2) representando uma porcentagem média de 61,5% dos álcoois. O fitol deriva de uma ramo estereificado da molécula de clorofila-*a* (produto da hidrólise alcalina natural ou durante a saponificação), e assim como o composto precursor, é um indicador não específico do aporte de microalgas no sedimento. As maiores concentrações de fitol ocorreram nas estações St. 3 e St.4 (Figura 6.3). O álcool C₁₆OH apresentou a segunda maior abundância individual (18,2% do total de álcoois), sendo mais abundante nas estações St. 1 e St. 2.

6.4.3. Esteróis

Esteróis são componentes essenciais das membranas celulares de organismos eucariontes (i.e. fitoplâncton, zooplâncton, organismos bênticos e plantas vasculares), sendo que bactérias não são capazes de produzi-los (Volkman, 1986). A identificação dos esteróis resultou na descrição de esteróis 4-desmethyl variando entre C₂₆-C₃₀ (77,4% do total de esteróis) e séries C₂₉-C₃₀ de esteróis 4α-methyl (22,6%).

Os esteróis 4-desmethyl C₂₆ apresentaram contribuição relativa muito reduzida (2,9%) e foram representados pelos esteróis 24-norcholesta-5,22(E)-dien-3β-ol (26Δ^{5,22E}) e 24-norcholesta-22(E)-en-3β-ol (26Δ^{22E}). Embora estes esteróis sejam encontrados entre microalgas, como por exemplo, dinoflagelados (Leblond & Chapman, 2002), é mais provável que estes derivem da degradação de cadeias laterais de esteróis fitoplanctônicos pela fauna marinha (Volkman, 2003).

Tabela 6.2. Concentrações dos principais lipídios neutros (μg/g SS e mg/g COT) encontrados no sistema lagunar de Saquarema.

	St. 1	St. 2	St. 3	St. 4	Mean
Lipídios Neutros (μg/g SS)					
SCOH	6,9	90,0	6,7	1,3	26,2
LCOH	4,6	25,8	0,7	0,6	7,9
Fitol	10,2	123,2	21,5	5,2	40,0
SCOH/LCOH	1,5	3,5	10,3	2,3	3,3
Esteróis C27	6,6	95,4	6,0	3,0	27,8
Esteróis C28	5,8	59,2	6,7	3,2	18,7
Esteróis C29	7,2	85,1	6,4	2,0	25,2
4α-esteróis	5,4	77,8	2,8	1,1	21,8
Di&Ke	1,4	3,9	0,4	0,3	1,5
ALK	4,7	19,0	0,4	0,6	6,2
Total	53,1	589,7	51,7	17,3	177,9
Lipídios Neutros (mg/g COT)					
SCOH	0,3	0,5	3,2	0,4	1,1
LCOH	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3
Fitol	0,4	0,7	10,2	1,6	1,7
Esteróis C27	0,3	0,6	2,9	0,9	1,2
Esteróis C28	0,2	0,4	3,2	1,0	0,8
Esteróis C29	0,3	0,5	3,1	0,6	1,1
4α-esteróis	0,2	0,5	1,3	0,3	0,9
Di&Ke	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1
ALK	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3
Total	2,3	3,5	24,6	5,2	8,9
A/B/C	1/1,1/0,8	1/1,8/0,60	1/0,87/0,97	1/3,8/1,50	1,0/1,2/1,0
estanóis/Δ ⁵ -stenóis	0,4	0,3	0,4	0,2	0,4
Álcoois de cadeia curta (SCOH, <C ₂₂) e cadeia longa (LCOH, >C ₂₈) Esteróis C ₂₇ (27Δ ^{5,22E} , 27Δ ^{22E} , 27Δ ⁵ e 27Δ ⁰), C ₂₈ (28Δ ^{5,22E} , 28Δ ^{22E} , 28Δ ^{5,24(28)} , 28Δ ²⁴⁽²⁸⁾ , 28Δ ⁵ e 28Δ ⁰), C ₂₉ (29Δ ^{5,22E} , 29Δ ^{22E} , 29Δ ⁵ e 29Δ ⁰) e 4α-esteróis (30Δ ^{22E} , 4αdim29Δ ⁰ , 4α30Δ ^{5,24(28)}). A/B/C (28Δ ⁵ /29Δ ^{5,22E} /29Δ ⁵). Estanóis (Δ ^{22E} , Δ ⁰ e Δ ²⁴⁽²⁸⁾)/estanóis (Δ ^{5,22E} , Δ ⁵ e Δ ^{5,24(28)}). C ₃₀ alcan-1,15- diol (C ₃₀ diol) e C ₃₀ alkyl-keto-1-ol (C ₃₀ keto-ol) C ₃₇ e C ₃₈ Alquenonas (ALK)					

Os esteróis da série C₂₇, com contribuição relativa média de 28,9%, foram os mais abundantes. A elevada abundância de esteróis C₂₇ foi observada principalmente nas estações

St. 3 e St. 4 (Figura 6.3). Estes compostos possuem diversas fontes autóctones, incluindo o fitoplâncton, zooplâncton e a fauna bêntica, além da possibilidade de originarem-se da degradação dos fitoesteróis C_{28} e C_{29} (Volkman, 1986; Harvey et al., 1987). O cholesta-5-en-3 β -ol ($27\Delta^5$) foi o esterol dominante, representando em média 10,2% do total de lipídios neutros investigados e apresentando maior contribuição relativa nas estações St. 2 e St. 4 (22,4 e 26,5% do total de esteróis). O 5 α (H)-cholestan-3 β -ol ($27\Delta^0$) e o cholesta-5,22(E)-dien-3 β -ol ($27\Delta^{5,22E}$) mostraram abundâncias relativas médias de 5,4 e 2,3% do total de esteróis, respectivamente. Embora seja descrita a ocorrência dos esteróis C_{27} em microalgas (e.g. diatomáceas, dinoflagelados e primnesiofíceas), é mais provável que a presença destes esteróis no sedimento esteja associada ao retrabalhamento da MO por organismos zooplânctônicos e pela fauna bêntica (Gagosian et al., 1980).

A média da contribuição dos esteróis C_{28} foi 19,5% do total de esteróis, sendo estes representados por três compostos principais: 24-methylcholesta-5,22-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,22E}$, 10,6%), seguido por 24-methylcholesta-5-en-3 β -ol ($28\Delta^5$, 7,4%) e 24-methylcholesta-22-en-3 β -ol ($28\Delta^{22E}$, 4,6% dos esteróis). A distribuição espacial dos esteróis C_{28} mostrou a tendência de aumento na contribuição relativa da estação St.1 a St. 4 (Figura 6.3). As fontes destes compostos são geralmente atribuídas ao fitoplâncton no ambiente marinho, pois o zooplâncton e os organismos bênticos não são capazes de sintetizar os esteróis C_{28} (Volkman, 1986). O esterol $28\Delta^{5,22E}$ é freqüentemente atribuído ao aporte de diatomáceas, apesar da produção abundante deste composto por outras microalgas, como, por exemplo, primnesiofíceas, crysofíceas e alguns dinoflagelados (Volkman et al., 1998). O esterol 24-methylcholesta-5,24(28)-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,24(28)}$, 1,2% dos esteróis) é considerado um representante mais precisado aporte de diatomáceas, enquanto o $28\Delta^5$ pode ocorrer abundantemente nas ceras de plantas superiores (Volkman, 1986). A contribuição relativamente baixa do $28\Delta^{5,24(28)}$ no sistema lagunar de Saquarema sugere que diatomáceas são contribuintes menos importantes em relação às outras microalgas como fonte de material orgânico nos sedimentos superficiais das lagoas.

O esterol 24-ethylcholesta-5-en-3 β -ol ($29\Delta^5$, 11,2%) e o 24-ethylcholesta-5,22-dien-3 β -ol ($29\Delta^{5,22E}$, 6,9%) foram os esteróis dominantes da série C_{29} (em média 26,6% do total de esteróis). As elevadas abundâncias dos esteróis $29\Delta^5$ e $29\Delta^{5,22E}$ foram evidentes nas estações St. 2 (12,6%) e St. 3 (12,8% dos esteróis), respectivamente. Os esteróis 24-ethyl designam comumente o aporte de material terrestre nos sistemas marinhos devido à prevalência destes compostos nas ceras de plantas superiores (Goad & Goodwin, 1972). Contudo, um conjunto de microalgas (diatomáceas, dinoflagelados e cyanobactéria) foi recentemente descrito como

potencial fonte para estes compostos (Volkman et al., 1998). A abundância relativa de $28\Delta^5$, $29\Delta^{5,22E}$ e $29\Delta^5$ tem sido proposta para distinguir a origem autóctone e alóctone desses esteróis na MO sedimentar (Volkman, 1986). Valores de 1/1,6/6,6 têm sido encontrados em áreas onde há uma contribuição relativamente elevada de material orgânico terrestre, enquanto áreas onde predominam o aporte autóctone possuem baixa concentração do esteroide $29\Delta^5$ em relação ao $28\Delta^5$, indicando uma origem marinha. Os valores encontrados nas lagunas de Squarema variaram de 1/0,3/0,7 (St. 4) a 1/0,5/1,7 (St. 2) (Tabela 6.2), indicando uma mistura de fontes, com a tendência de uma fonte planctônica para o esteroide $29\Delta^5$.

Figura 6.3. Contribuição relativa dos lipídios neutros principais nos sedimentos superficiais amostrados nas lagunas de Squarema. Ver Tabela 6.2 para detalhes na abreviação dos compostos.

A importância relativa de estenóis em relação aos estanóis foi a característica marcante dos sedimentos examinados. Os estanóis são formados a partir da redução microbiana (i.e. hidrogenação) dos estenóis correspondentes sob condições anaeróbicas (Gagosian et al., 1980). A razão estanóis/estenóis entre os esteróis 4-desmethyl C_{26} - C_{29} foi calculada e os valores variaram de 0,2 a 0,4 (Tabela 6.2), sugerindo sedimentos bem oxigenados nos locais amostrados, já que esta taxa em ambientes sub-óxicos e anóxicos varia entre 0,6 e 1,2 (Wakeham, 1989).

O $4\alpha,23,24$ -trimethyl- $5\alpha(H)$ -cholesta- $22E$ - 3β -ol ($30\Delta^{22E}$, 13,4% do total de esteróis) foi o mais abundante entre os esteróis 4α -methyl. O $30\Delta^{22E}$, bem como outros esteróis 4α -methyl,

são utilizados geralmente como biomarcadores específicos para dinoflagelados (Volkman, 1986), embora estudos recentes comprovaram que várias classes de microalgas (e.g. diatomáceas) são capazes de sintetizar estes compostos (Conte et al., 1995). Porém, a abundância relativamente elevada de $30\Delta^{22E}$ (7,8 a 20,3%, Figura 6.3) no ambiente sedimentar das lagoas de Saquarema indicam que os dinoflagelados representam uma fonte importante de MO para o sistema. Na plataforma continental adjacente (costa SE brasileira), a contribuição relativa do $30\Delta^{22E}$ não chega a 10% (Capítulo 3).

6.4.4. Alkyl-Diols, keto-ol e alquenonas

As alquenonas de cadeia C_{37} e C_{38} foram componentes menores da fração neutra A2 (4,1%), embora tenha ocorrido em todas as amostras. Estes lipídios são marcadores específicos de primnesiofíceas (e.g. *Emiliania huxleyii*) (Marlowe et al., 1984; Brassell, 1993) e devido ao seu grande potencial de preservação nos ambientes aquáticos em relação aos esteróis ou PUFA (Sinninghe Damsté et al., 2002), estes compostos representam um marcador confiável do aporte de primnesiofíceas para os sedimentos. A mais alta contribuição relativa de alquenonas foi observada nas estações St.1, St. 2 e St. 4 (Figura 6.3). Distribuições similares foram encontradas para o C_{30} alcan-1,15- diol (C_{30} diol) e o C_{30} alkyl-keto-1-ol (C_{30} keto-ol), os quais somados representaram menos de 2% dos lipídios totais (Figura 6.3). A maior fonte de C_{30} diol nos ambientes aquáticos é provavelmente a microalga *Nannochloropsis* (Volkman et al., 1999). O C_{30} keto-ol até o momento não foi registrado em nenhum organismo vivo e especula-se que este composto derive da degradação oxidativa de diols de cadeias longas (Versteegh et al., 1997).

6.4.5. Análise PCA

A análise PCA foi realizada com os lipídios mais representativos normalizados pelo total de ácidos graxos e total de neutros da fração A2, englobando 27 compostos. Esta análise demonstrou que 83,0% da variância total dos dados pôde ser explicada pelos dois fatores principais (Tabela 6.3). Estes fatores foram plotados graficamente contra as variáveis (i.e. biomarcadores lipídicos) na Figura 6.4.

O Fator 1, o qual explicou 59,4% da variância total, mostrou valores positivos para os BRANCH (Tabela 6.3), como os ácidos iC_{15} , aC_{15} e 10-methyl- C_{16} , indicando a importância do reprocessamento da MO por bactérias nos sedimentos superficiais. Valores negativos no Fator 1 foram associados ao MO lábil (e.g. C_{20} PUFA e C_{28} fitoesteróis), enquanto os

marcadores de bactérias estiveram mais correlacionados com o material refratário, como por exemplo, os LCFA e C₃₀OH (derivados de plantas superiores), além de 30Δ^{22E} e alquenonas (Figura 6.4, Tabela 6.3). A associação de ácidos graxos de cadeia curta como o C₁₄ e o C₁₈ entre os LCFA pode ser explicado pela hidrólise a longo prazo de cadeia longas (>C₃₆) de vegetais superiores, por consequência dos processos de diagênese durante o transporte, deposição e degradação da MO terrestre em lagoas costeiras (Kolattukudy, 1976). Por outro lado, a distribuição espacial na PCA dos marcadores de zooplâncton e fauna bêntica (i.e. C_{18:1ω9} e 27Δ⁵) refletiram claramente uma associação com o material orgânico lábil dos sedimentos (Figura 6.4). Outra forte correlação na PCA ocorreu entre o abundante esterol 28Δ^{5,22E} e os PUFA, o que sugere uma origem fitoplanctônica para este composto no ambiente sedimentar das lagoas de Saquarema. Portanto, o Fator 1 da PCA foi caracterizado pela clara separação entre a MO produzida por microalgas e consumida pela fauna aquática e a MO derivada da vegetação nas bordas das lagoas associada a compostos refratários e bactérias nos sedimentos (Figura 6.4).

Figura 6.4. Análise PCA de biomarcadores lipídicos. Ver Tabela 6.1 e 6.2 e texto para detalhes nas abreviações utilizadas.

Tabela 6.3. Resultados da análise PCA utilizando os mais importantes biomarcadores lipídicos (Fatores 1 e 2, F1 e F2). Análise de correlação dos lipídios mais abundantes encontrados nas lagoas de Saquarema. Em negrito valores significativamente correlacionados. Para abreviações ver Tabela 6.1 e 6.2.

Resultados da PCA																					
	F1	F2	Análise de Correlação																		
EigenValues	16,0	6,4																			
Variance(%)	59,4	23,6																			
Variance																					
(Cum. %)	59,4	83,0	C ₁₄	iC ₁₅	aC ₁₅	C ₁₅	C _{16:1ω7}	C ₁₆	Me C ₁₆	C _{16:2}	aC ₁₇	C ₁₇	C _{18:1ω9}	C _{18:1ω7}	C ₁₈	C _{20:4}	C _{20:5}	LCFA	C _{16OH}	Fitol	27Δ ⁵
C ₁₄	0,6	0,2	1,0																		
iC ₁₅	0,9	-0,3	0,6	1,0																	
aC ₁₅	1,0	-0,2	0,5	1,0	1,0																
C ₁₅	-0,3	-0,1	0,6	0,0	-0,3	1,0															
C _{16:1ω7}	-0,9	-0,3	-0,6	-0,8	-0,9	0,3	1,0														
C ₁₆	-1,0	0,0	-0,4	-0,9	-1,0	0,5	0,9	1,0													
10MeC ₁₆	0,9	-0,2	0,3	0,9	1,0	-0,5	-0,8	-1,0	1,0												
C _{16:2}	-1,0	0,0	-0,4	-0,9	-1,0	0,5	0,9	1,0	-1,0	1,0											
aC ₁₇	0,7	0,6	0,9	0,5	0,5	0,2	-0,8	-0,5	0,4	-0,5	1,0										
C ₁₇	0,9	-0,3	0,4	1,0	1,0	-0,3	-0,8	-0,9	1,0	-0,9	0,4	1,0									
C _{18:1ω9}	-0,8	0,5	-0,4	-1,0	-0,9	0,2	0,6	0,9	-0,9	0,8	-0,2	-1,0	1,0								
C _{18:1ω7}	0,0	-1,0	0,0	0,3	0,2	0,3	0,3	0,0	0,1	0,1	-0,5	0,3	-0,5	1,0							
C ₁₈	0,9	0,3	0,3	0,7	0,8	-0,6	-0,9	-0,9	0,9	-1,0	0,6	0,8	-0,6	-0,4	1,0						
C _{20:4}	-1,0	0,0	-0,7	-0,9	-1,0	0,2	0,9	0,9	-0,9	0,9	-0,7	-0,9	0,8	0,0	-0,9	1,0					
C _{20:5}	-1,0	0,0	-0,3	-0,8	-0,9	0,5	0,9	1,0	-1,0	1,0	-0,5	-0,9	0,8	0,1	-1,0	0,9	1,0				
LCFA	0,7	0,5	0,2	0,4	0,6	-0,7	-0,9	-0,8	0,7	-0,8	0,6	0,6	-0,4	-0,6	1,0	-0,7	-0,8	1,0			
C _{16OH}	0,5	-0,4	0,8	0,7	0,5	0,6	-0,3	-0,3	0,3	-0,3	0,4	0,5	-0,6	0,6	0,1	-0,5	-0,3	-0,2	1,0		
Phytol	-0,5	-0,8	-0,5	-0,2	-0,3	0,1	0,8	0,5	-0,3	0,5	-0,9	-0,2	0,0	0,8	-0,7	0,6	0,5	-0,8	0,0	1,0	
27Δ ⁵	-0,6	0,8	-0,2	-0,8	-0,8	0,2	0,4	0,7	-0,8	0,6	0,1	-0,9	0,9	-0,7	-0,4	0,6	0,6	-0,1	-0,5	-0,3	1,0
28Δ ^{5,22}	-1,0	0,0	-0,8	-1,0	-0,9	0,0	0,9	0,9	-0,8	0,9	-0,7	-0,9	0,8	-0,1	-0,7	1,0	0,8	-0,6	-0,7	0,5	0,6
28Δ ^{5,24(28)}	-0,8	0,2	-0,9	-0,9	-0,8	-0,3	0,7	0,7	-0,7	0,6	-0,6	-0,8	0,8	-0,4	-0,5	0,8	0,6	-0,2	-0,9	0,3	0,6
28Δ ⁵	-0,8	0,3	-0,8	-0,9	-0,9	-0,3	0,6	0,7	-0,7	0,7	-0,6	-0,8	0,8	-0,4	-0,5	0,8	0,6	-0,2	-0,9	0,2	0,7
29Δ ^{5,22}	0,3	-1,0	-0,1	0,5	0,5	-0,1	0,1	-0,3	0,5	-0,3	-0,5	0,6	-0,7	0,9	0,0	-0,2	-0,3	-0,3	0,4	0,7	-0,9
C _{30OH}	0,9	0,5	0,5	0,6	0,8	-0,4	-1,0	-0,9	0,8	-0,9	0,8	0,7	-0,5	-0,5	0,9	-0,9	-0,9	0,9	0,2	-0,9	-0,2
29Δ ⁵	-0,2	0,8	0,5	-0,4	-0,4	0,5	0,0	0,4	-0,5	0,4	0,6	-0,5	0,6	-0,6	-0,2	0,1	0,4	0,0	0,0	-0,6	0,8
30Δ ²²	0,5	0,6	0,9	0,4	0,4	0,4	-0,7	-0,4	0,2	-0,4	1,0	0,2	-0,1	-0,4	0,4	-0,6	-0,3	0,5	0,5	-0,8	0,2
Alquenonas	0,7	0,5	0,2	0,4	0,6	-0,7	-0,9	-0,8	0,7	-0,8	0,6	0,5	-0,4	-0,6	0,9	-0,7	-0,8	1,0	-0,2	-0,8	-0,1

Tabela 6.3. Continuação da análise de Correlação

	$28\Delta^{5,22}$	$28\Delta^{5,24(28)}$	$28\Delta^5$	$29\Delta^{5,22}$	C_{30OH}	$29\Delta^5$	$30\Delta^{22}$	Alquenonas
$28\Delta^{5,22}$	1,0							
$28\Delta^{5,24(28)}$	0,9	1,0						
$28\Delta^5$	0,9	1,0	1,0					
$29\Delta^{5,22}$	-0,2	-0,4	-0,5	1,0				
C_{30OH}	-0,8	-0,5	-0,5	-0,2	1,0			
$29\Delta^5$	0,1	0,1	0,2	-0,9	0,1	1,0		
$30\Delta^{22}$	-0,7	-0,6	-0,5	-0,5	0,7	0,7	1,0	
Alquenonas	-0,5	-0,2	-0,2	-0,3	0,9	0,0	0,4	1,0

Valores positivos no Fator 2 da PCA foram observados para os compostos $29\Delta^5$, $27\Delta^5$, $30\Delta^{22E}$ e aC_{17} , sendo que estes marcadores podem se atribuídos a microalgas/vegetais superiores, zooplâncton, dinoflagelados e bactérias, respectivamente (Volkman, 1986; Volkman et al., 1998). Os valores negativos no Fator 2 encontrados para o $C_{18:1\omega7}$, $29\Delta^{5,22E}$ e fitol também sugerem uma mistura nas fontes desses biomarcadores. O composto $C_{18:1\omega7}$, por exemplo, pode derivar tanto de fontes planctônicas como também de bactérias (Wakeham & Bier, 1991). O $29\Delta^{5,22E}$ pode ser atribuído a microalgas (como a clorófita *Ochromonas*, Volkman, 2003) ou vegetais superiores e o fitol representa um indicador não específico de material vegetal. Uma origem mista para a MO sedimentar foi observada no Fator 2, o qual explicou 23,6% da variância total dos dados (Tabela 6.3).

Estes resultados comprovam os valores obtidos para isótopos estáveis δC^{13} e δN^{15} em torno de -23‰ e 4‰, respectivamente (dados não publicados), já que os extremos, ou seja, o plâncton marinho e plantas C3 possuem valores diferenciados (δC^{13} e δN^{15} de -20‰ e 9‰ para o plâncton e -27‰ e 1‰ para plantas C3, respectivamente; ver Meyers, 1997). A posição central no Fator 1 e o valor positivo apresentado pelo composto $29\Delta^5$ no Fator 2 indicam que este é derivado de uma mescla entre material planctônico (cianobactérias ou primnesiofíceas) e continental (vegetais superiores). Entretanto, a posição central observada para os compostos $C_{18:1\omega7}$ e $29\Delta^{5,22E}$ no Fator 1 e os valores negativos destes compostos e do fitol no Fator 2 indicam a associação desses marcadores com uma fonte distinta. Provavelmente, estes compostos derivem dos restos vegetais da macrófita *Typha domingensis*, a qual pode ser potencialmente fonte de ácidos graxos mono-insaturados (Zink et al., 2004), fitol e esteróis C_{29} .

6.4.6. Principais fontes de matéria orgânica nos sedimentos das lagoas de Saquarema

De acordo com a caracterização dos biomarcadores lipídicos, as fontes de matéria orgânica em sedimentos superficiais do sistema lagunar de Saquarema são principalmente de origem autóctone refletindo a elevada produção biológica deste sistema aquático, o qual era dominado por espécies nanofitoplanctônicas (Domingos & Carmouze, 1993) no período anterior à abertura artificial da barra de comunicação do sistema com o oceano. Vários fatores podem contribuir consideravelmente para o aporte de nutrientes neste sistema altamente eutrofizado: (i) aporte via rios no entorno das lagoas; (ii) descargas de esgoto doméstico e efluentes agrícolas; e (iii) trocas de água com eventos de enchente e vazante das marés (e.g. Carmouze et al., 1991; Knoppers et al., 1990; 1991; Wasserman & Alves, 2004). A abertura do canal de comunicação entre a Lagoa de Fora com o oceano adjacente pode ter acarretado a

modificação considerável das espécies fitoplanctônicas do local e a vegetação do litoral das lagoas. No estudo EIA-RIMA realizado por Wasserman (2000), anteriormente à abertura da barra, zonas anóxicas foram descritas, porém no presente estudo razões entre estenóis e estanóis identificaram sedimentos bem oxigenados nas lagoas. A salinidade observada em trabalhos anteriores em média era de 10 para a Lagoa Urussanga e neste trabalho foram encontradas salinidades que variaram de 13 a 27 (verão e inverno, respectivamente, Paixão, 2005). Este resultado indica que há uma variação sazonal significativa da salinidade da água em função principalmente do regime de chuvas e, conseqüentemente, uma flutuação na descarga fluvial para o sistema. Porém, é notável a influência das águas salgadas, sendo que durante o inverno de 2004 salinidades acima de 40 foram observadas na Lagoa de Fora. Recentemente, Alves & Wasserman (documento não publicado) verificaram que o tempo de residência das águas que entram com a maré no sistema pode chegar a dois meses para a Lagoa de Urussanga e uma semana na Lagoa de Fora. Apesar da influência da abertura da barra na dinâmica das comunidades planctônicas poder representar um fator crucial, aparentemente esta modificação não afetou a alta produtividade biológica do sistema lagunar. Comparando-se os sedimentos superficiais aqui investigados com as áreas de plataforma continental (Capítulos 3 e 4) e a região costeira de Ubatuba (Capítulo 5), pode-se encontrar diferenças de até 3 ordens de magnitude superiores na concentração de biomarcadores lipídicos nas lagoas de Saquarema em relação às outras áreas estudadas.

Após investigações extensivas de diversas classes de biomarcadores lipídicos, através da PCA e da análise de correlação, as diferentes fontes de MO sugeridas são: (a) marcadores bacterianos (Bac, BRANCH e os ácidos graxos saturados C₁₅ e C₁₇); (b) zooplâncton e invertebrados bênticos (Zoo&Inv, C_{18:1ω9} e esteróis C₂₇); (c) produtores primários (PP, PUFA, fitol, esteróis C₂₈, 30Δ^{22E}, diol, keto-ol, e alquenonas); (d) somatório de marcadores terrestres (ΣTerr, soma de LCFA e LCOH) e; (e) biomarcadores não específicos (NS, soma dos MUFA, SCFA, SCOH e esteróis C₂₉). A Figura 6.5 mostra a distribuição espacial destes biomarcadores sem a presença dos NS, os quais contribuíram em média com 52,6% dos lipídios totais, porém são considerados ambíguos na determinação de especificidade de fontes.

A maior contribuição para a composição da MO sedimentar observada foi de PP (Figura 6.5), principalmente nas estações St. 3 e St. 4, onde 25% dos lipídios totais foram compostos de PP, enquanto nas estações St. 1 e St. 2 a abundância relativa média foi de 19%. Sendo que fitol e PUFA não representam indicadores específicos da produção fitoplanctônica, este estudo enfatizou a descrição dos esteróis, alquenonas e esteróis 4α-methyl para distinguir as principais fontes de MO derivadas de PP no sistema lagunar de Saquarema. A microalga

prasinofícea *Pyramimonas* e as clorofíceas, espécies secundárias do fitoplâncton das lagoas de Saquarema (Domingos & Carmouze, 1993), poderiam potencialmente representarem as fontes de $28\Delta^5$ para o sedimento (Volkman, 1986). Geralmente, no ambiente marinho atribui-se a presença de $28\Delta^{5,22E}$ às diatomáceas (Volkman, 1986), porém no sistema lagunar de Saquarema estas não são consideradas um táxon dominante (Domingos & Carmouze, 1993), o que é comprovado pela baixa contribuição do esterol $28\Delta^{5,24(28)}$, específico para estas microalgas (Volkman, 1986). É mais provável que o esterol $28\Delta^{5,22E}$ derive principalmente de criptofíceas e primnesiofíceas, classes fitoplanctônicas abundantes neste local (Domingos & Carmouze, 1993). Cianobactérias (35%) e a primnesiofícea *Pavlova lutheri* (45%) eram as espécies mais abundantes nas águas de Saquarema (Domingos & Carmouze, 1993), e ambas possuem o $29\Delta^5$ como seu principal esterol (Volkman, 1986). Nenhuma correlação positiva significativa foi observada entre LCFA ou LCOH e o esterol $29\Delta^5$, indicando que ao menos parcialmente este esterol pode ser derivado de alguma fonte autóctone, particularmente cianobactérias. Anteriormente à abertura da barra, as intrusões marinhas no sistema lagunar foram responsáveis pelas altas porcentagens (até 29% do fitoplâncton total) da crisofícea *Ochromonas* (Domingos & Carmouze, 1993), a qual possui o $29\Delta^{5,22E}$ (abundantemente encontrado nas estações St. 1 e St. 3) como seu principal esterol (Volkman, 2003).

Figura 6.5. Contribuição relativa dos biomarcadores lipídicos em quatro classes principais nos sedimentos superficiais do sistema lagunar de Saquarema. Para legenda ver texto.

A contribuição de espécies tipicamente marinhas pôde também ser notada pela considerável contribuição de $30\Delta^{22E}$ e alquenonas para o total de lipídios (Figura 6.3),

indicando, respectivamente, a importância do aporte de dinoflagelados e cocolitoforídeos para o material autóctone sedimentar atual. As estações St. 1 e St. 2, ambas mais próximas do canal de ligação do sistema lagunar com o oceano, apresentaram as maiores concentrações para estes marcadores, indicando claramente uma influência marinha na composição fitoplanctônica na área de estudo. Dinoflagelados e cocolitoforídeos não foram citados como espécies importantes do fitoplâncton em trabalhos realizados na década de 80 nas lagoas de Saquarema, quando Domingos & Carmouze (1993) realizaram suas investigações. É provável que uma modificação significativa na comunidade fitoplanctônica tenha ocorrido no sistema lagunar após a abertura permanente da barra de comunicação das lagoas com o oceano adjacente.

Outro fator igualmente importante é o despejo de esgoto doméstico e a descarga de resíduos agrícolas na região (Knoppers et al., 1990; 1991; Wasserman, 2000), que podem eventualmente gerar condições hipertróficas e, conseqüentemente, o florescimento de espécies oportunistas, como dinoflagelados. A comunicação com o mar permite uma circulação menos restrita, com a renovação de águas nas porções mais internas do sistema (Alves & Wasserman, documento não publicado), fator este que pode acarretar modificações profundas na produtividade fitoplanctônica deste sistema. O alagamento causado pela abertura da barra também tende a influenciar as macrófitas do litoral das lagoas. A macrófita *Typha domingensis* pode ser parcialmente responsável pela produção dos lipídios $C_{18:1\omega7}$, $C_{16}OH$ e $29\Delta^{5,22E}$ e representar uma importante fonte autóctone. Com a maior influência de águas salgadas estes bancos tendem a desaparecer (Wasserman, 2000) e o sedimento observado na estação St. 2, composto em grande parte de restos vegetais de *Typha*, provavelmente é reflexo deste processo de alagamento e aumento da salinidade das águas das lagoas. Estas questões envolvendo a dinâmica e estrutura da comunidade planctônica e da vegetação do litoral no entorno das lagoas são fundamentais pois influenciam diretamente nos ciclos biogeoquímicos do sistema lagunar de Saquarema.

A contribuição média dos lipídios $\Sigma Terr$ foi 7,0% dos lipídios totais. Apesar da presença de plantas superiores e rios no entorno das lagoas amostradas (Mata Atlântica e restinga, Wasserman, 2000), o aporte continental é menos significativo se comparado ao “input” de MO autóctone. Em um estudo dos sistemas lagunares do distrito de Macaé, próximo ao local de amostragem, Zink et al. (2004) encontraram uma grande dominância de hidrocarbonetos, ácidos graxos e álcoois derivados de material continental em pontos mais distantes da barra de conexão com o mar. Nos sedimentos estudados, entretanto, valores de δC^{13} e δN^{15} (dados não publicados) corroboram os resultados mostrando uma origem mista nas fontes de MO

sedimentar. Os esteróis C₂₉ encontrados abundantemente em ceras de plantas superiores mostraram nas análises da PCA e de correlação uma origem parcialmente planctônica, o que implicou em uma fonte mista para estes lipídios (Figura 6.4). Os maiores valores de contribuição relativa para os Σ Terr foram encontrados nas estações St. 1 (12,4%), St. 2 (6,5%) e St. 4 (6,2%), apesar do aporte mais intenso de rios na estação St. 3 (Figura 6.1). A estação na Lagoa de Urussanga (St. 3) apresentou os maiores valores de concentração de lipídios normalizado por COT. Este resultado indica claramente que esta porção do sistema lagunar é a mais rica em nutrientes oriundos da drenagem fluvial. Adicionalmente, comparando-se os valores de concentração de Σ Terr com sedimentos francamente marinhos (plataforma continental e áreas costeiras da costa sudeste do Brasil, Capítulos 3, 4 e 5), fica evidente que a quantidade de material derivado de plantas terrestres é muito superior no sistema lagunar de Saquarema do que nos demais ecossistemas marinhos investigados.

Marcadores bacterianos (Bac) representaram 11,6% do total de lipídios e foram comparativamente mais abundantes nas estações St. 1 e St. 2 (Figura 6.5). A rápida regeneração interna de nutrientes por microorganismos é reconhecida como um fator importante para as águas do sistema lagunar de Saquarema (Domingos & Carmouze, 1993). Portanto, a contribuição de Bac evidencia o importante papel das bactérias neste sistema. Os Bac apresentaram-se positivamente correlacionados com o material refratário (Figura 6.4).

A influência da fauna marinha (Zoo&Inv, 6,9% do total de lipídios) na composição da MO sedimentar foi relativamente baixa (Figura 6.5). Como observado anteriormente, o zooplâncton não é um componente importante para a biomassa planctônica local (Knoppers et al., 1991), portanto, a principal contribuição de lipídios Zoo&Inv pode estar relacionada à atividade da fauna bêntica nos sedimentos superficiais do sistema lagunar. Os organismos da macrofauna foram mais abundantes na St. 4, dominada por gastrópodes, porém na estação St. 2 observou-se um predomínio de poliquetos (Paixão, 2005). A distribuição espacial dos biomarcadores Zoo&Inv evidenciou a associação destes marcadores com o material altamente lábil da MO sedimentar.

6.5. CONCLUSÕES

As fontes e as alterações da MO no ambiente sedimentar do sistema lagunar de Saquarema foram examinadas através da análise de biomarcadores lipídicos de apenas quatro pontos localizados à margens das lagunas. Portanto, se faz necessário ressaltar que a limitação no número de amostras e de locais amostrados pode refletir em interpretações restritas, que não condizem com a realidade de todo entorno do sistema lagunar. Contudo, é importante

lembrar que análises extensivas de diferentes classes lipídicas fornecem dados robustos para a interpretação e a compreensão da dinâmica biogeoquímica de diferentes ambientes sedimentares aquáticos (Wakeham et al., 1997b; Zimmerman & Canuel, 2000; Zink et al., 2004). A seguir, seguem as conclusões sobre os principais aspectos que, segundo o presente estudo, influenciam a produção e a deposição de material orgânico em sedimentos das lagoas de Saquarema.

A maior fonte autóctone do sistema é o fitoplâncton, sendo que a produção primária na coluna de água é relacionada às altas taxas de regeneração por bactérias e, principalmente, à descarga de nutrientes via rios, chuvas e trocas de marés (Domingos & Carmouze, 1993). Apesar de seu entorno ser dominado pela proximidade de rios e de várias outras fontes terrestres (e.g. Mata Atlântica e restinga), as lagoas de Saquarema recebem somente uma pequena fração dos lipídios derivada de fontes alóctones. Entretanto, as concentrações de Σ Terr são consideravelmente superiores se comparadas aos sedimentos costeiros de Ubatuba (Capítulo 5) e da plataforma continental (Capítulos 3 e 4). Este resultado pode estar relacionado com pelo menos dois fatores: (i) o aporte de fontes alóctones pode estar mascarado nos sedimentos pela alta produtividade biológica do sistema; (ii) e as técnicas analíticas utilizadas neste estudo subestimam a contribuição de material orgânico terrestre para os sedimentos (Gordon & Goñi, 2003).

Bactérias e metazoários bênticos são os organismos heterotróficos mais importantes do sistema lagunar. As bactérias estão envolvidas nos processos de regeneração de nutrientes e associadas à degradação do material refratário, enquanto que os organismos bênticos parecem consumir a fração mais lábil da matéria orgânica. Os grupos dominantes do fitoplâncton descritos anteriormente (cianobactéria e primnesiofíceas), quando a abertura do canal de comunicação da Lagoa de Fora com o oceano ocorria naturalmente, parecem ainda contribuir consideravelmente com a produção de MO no sistema. Neste estudo, a presença de biomarcadores de espécies tipicamente marinhas, como cocolitoforídeos, indica claramente as consequências deste processo. Além disso, o aumento de salinidade local pode ocasionar o desaparecimento gradual dos bancos de *Typha domingensis* (Wasserman, 2000), considerada neste estudo uma importante fonte de MO autóctone para o sistema lagunar de Saquarema.

Nenhum indício de influência antropogênica foi observado nos ambientes sedimentares de Saquarema. Entretanto, as concentrações de $30\Delta^{22E}$ foram comparáveis às encontradas em sedimentos da Baía de Guanabara (Carreira et al., 2002) e uma ordem de grandeza superior às concentrações observadas no litoral raso de Ubatuba (Capítulo 5). A explicação de Carreira et al. (2002) para a elevada abundância de dinoflagelados no sistema foi a habilidade destes

organismos de suportarem condições sub- e anóxicas das águas altamente poluídas do local. Sendo que dinoflagelados não figuravam entre as espécies dominantes dos anos 80 (Domingos & Carmouze, 1993), duas possíveis causas do aumento em abundância destes organismos são: (i) intensificação do aporte de espécies marinhas com a abertura da barra e; (ii) eutrofização cultural crescente. Apesar da eminente propensão desse ecossistema aos processos de eutrofização cultural (Wasserman, 2000), os resultados encontrados para a razão estanóis/estenóis indicam que o ambiente sedimentar do sistema lagunar de Saquarema encontra-se bem oxigenado.

Sendo assim, conclui-se que com a abertura permanente da barra em 2000, modificações foram caracterizadas pela colonização das águas das lagunas por uma diversidade maior de espécies fitoplanctônicas em relação ao período anterior e pelo alagamento de áreas de brejo dominadas anteriormente por *Typha domingensis*. Estas mudanças podem contribuir significativamente para os ciclos biogeoquímicos do sistema lagunar de Saquarema.

CAPÍTULO 7

Conclusões e recomendações para trabalhos futuros

7.1. HIPÓTESES DE TRABALHO

As fontes de matéria orgânica (MO) e a utilização desta pela comunidade microbiana foram estudadas em diversos ecossistemas da costa sudeste do Brasil, mais especificamente do setor Centro-Norte, de Santos à Cabo Frio. Através da caracterização de biomarcadores lipídicos, pôde-se afirmar que a MO nos sedimentos de diferentes ecossistemas marinhos da costa sudeste do Brasil é predominantemente autóctone em origem, principalmente derivada de uma mistura de material fitoplanctônico, zooplanctônico e bacteriano. Entretanto, em áreas próximas à costa, como no litoral de Ubatuba e no sistema lagunar de Saquarema, existe uma maior contribuição terrestre se comparada às áreas francamente marinhas.

Neste trabalho, como objetivo final, as seguintes hipóteses foram levantadas:

- 1. Há uma relação direta entre a qualidade do material sedimentar e o incremento em biomassa de microorganismos bênticos;*
- 2. A produtividade primária pelagial é o principal fator de controle sobre o aporte de MO para os sedimentos superficiais;*
- 3. A proximidade da costa é determinante no aporte de material de origem terrestre.*

Adicionalmente pretendeu-se comparar os resultados obtidos com trabalhos pretéritos com o intuito de fortalecer o entendimento sobre a origem e a composição da matéria orgânica em sedimentos superficiais nos diferentes sistemas marinhos da costa Sudeste brasileira.

7.1.1. Hipótese 1: “Há uma relação direta entre a qualidade do material sedimentar e o incremento em biomassa de microorganismos bênticos”

Para responder esta hipótese foram traçadas comparações entre os ambientes de plataforma (Capítulo 2 e 3), áreas costeiras (Capítulo 5) e lagunares (Capítulo 6) (Figura 7.1). Foram utilizadas valores de concentração de biomassa microbiana ($\mu\text{gC-ATP/g}$) analisados neste trabalho e outros analisados por Paixão (2005) e pelo projeto *Indicadores moleculares da qualidade da matéria orgânica em sedimentos costeiros: diagênese recente e influência no sistema bêntico*. Ácidos graxos ramificados (BRANCH, $\mu\text{g/gCOT}$), além de contribuições

relativas de ácidos graxos poli-insaturados (PUFA, compostos lábeis), BRANCH e marcadores terrestres (Σ Terr, compostos refratários) foram obtidos nos Capítulos 2, 3, 5 e 6. As concentrações de biomassa microbiana foram, em algumas áreas, relacionadas com as contribuições de PUFA, como, por exemplo, em áreas de plataforma continental e na Enseada de Ubatuba (Figura 7.1). Entretanto, em outras áreas como em Saquarema e na Enseada de Fortaleza nenhuma tendência clara pôde ser observada. As concentrações de ATP, ou de biomassa microbiana parecem não contribuir como fonte de BRANCH para os sedimentos analisados (Figura 7.1).

O método de quantificação de ATP estima a biomassa microbiana sem qualquer distinção taxonômica entre bactérias, meiofauna, vírus ou fungos (Novistky & Karl, 1986), o que pode resultar em interpretações equivocadas quando os valores de ATP são comparados aos BRANCH.

As relações diretas entre ATP e PUFA ficaram evidentes para o ecossistema de ressurgência costeira de Cabo Frio e Enseada de Ubatuba, indicando que os microorganismos respondem de maneira conspícua (em relação aos demais locais) à chegada de material altamente lábil nos sedimentos (Capítulos 2 e 5). Porém, resultados contraditórios podem estar relacionados com a dinâmica da comunidade microbiana no sedimento.

As diversas fontes de MO para sedimentos marinhos representam um espectro amplamente variado na qualidade dos sedimentos. Somente nas estações de plataforma continental os BRANCH estiveram ligados ao aporte de material lábil, e mesmo assim alguns compostos individuais se correlacionaram positivamente com a MO refratária (alquenonas, estanóis, ácidos e álcoois de cadeia longa) (Capítulos 3 e 4). Este fato deve ser atribuído à restrição da comunidade bacteriana às fontes autóctones, ligadas essencialmente à produção do fitoplâncton, nos sedimentos oceânicos da costa brasileira, já que o aporte terrestre é reduzido.

Entretanto, em ambientes costeiros a maior parte dos BRANCH esteve associada ao material refratário (Capítulos 5 e 6). Em locais amostrados durante diferentes períodos, como os apresentados nos Capítulos 3 e 5, a contribuição de BRANCH foi maior no inverno, período no qual a qualidade sedimentar foi menor. A compilação dos dados apresentados neste trabalho evidenciou o importante papel das bactérias sobre a composição dos lipídios nos sedimentos superficiais estudados. Estes organismos não somente contribuem com parte considerável dos lipídios não específicos (e.g. ácidos saturados de cadeia curta e mono-insaturados) como também influenciam nas transformações da MO, como a conversão estenol

a estanol, ou redução de PUFA a ácidos mono-insaturados (e.g. Canuel & Martens, 1993; Wakeham et al., 1997b).

Figura 7.1. Distribuição de marcadores microbianos (A: concentrações de ATP (mgC/g) e B: concentrações de BRANCH (µg/gCOT)) e contribuições relativas de lipídios (A: derivados de bactérias e B: do material lábil (PUFA) e refratário (TERR)) nos sedimentos da margem continental de Cabo Frio (CF40, CF100, CF250, CF500), plataforma continental de Ubatuba (UB40 e UB100), litoral raso de Ubatuba (Enseadas de Fortaleza, F1 a F4, e Ubatuba, U5 a U8) e lagoas de Saquarema (estações St.1 a St.4). Os dados são representados pelos valores médios entre estações e períodos de coleta.

Portanto, o presente estudo revelou que os compostos lipídicos são consideravelmente alterados pelas bactérias na coluna de água e nos sedimentos durante a diagênese recente (Harvey et al., 1987; Canuel & Martens, 1993; 1996; Zimmerman & Canuel, 2001). Em alguns casos, estes processos atuam em escalas de tempo geoquímicas extremamente reduzidas (~6 meses), dificultando a preservação dos biomarcadores derivados de produtores

primários (i.e. MO lábil) nos depósitos sedimentares e, conseqüentemente, a reconstrução paleo-oceanográfica em ambientes marinhos.

7.1.2. Hipótese 2: “A produtividade primária pelagial é o principal fator de controle sobre o aporte de MO para os sedimentos superficiais”

O aporte de MO derivado do fitoplâncton é mais elevado em Cabo Frio do que em qualquer outro ambiente investigado em profundidades > 20 m (Figura 7.2). Evidentemente, neste local, a influência da intrusão da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) em águas superficiais causa um aumento substancial na quantidade de nutrientes disponíveis à produção nova e, conseqüentemente, florescimentos de fitoplâncton são comuns na região (Valentin, 1994). A produção fitoplanctônica local é refletida nos sedimentos pela elevada quantidade de biomarcadores lipídicos provenientes de diatomáceas (Capítulo 3). Nada obstante, toda a cadeia trófica pelagial é influenciada pela ressurgência da ACAS, e outros biomarcadores fitoplanctônicos também são abundantemente observados nos sedimentos (e.g. alquenonas e o $30\Delta^{22E}$).

Dois fatores cruciais determinam a exportação da MO lábil (ΣPP) para os sedimentos: (i) comunidade fitoplanctônica dominada por diatomáceas (i.e. células de maior porte, Valentin et al., 1985); (ii) altas taxas de herbivoria do macrozooplâncton (Valentin & Moreira, 1978; Gonzalez-Rodriguez et al., 1992).

Em áreas de quebra de plataforma ao largo de Cabo Frio, as concentrações de lipídios foram inferiores às áreas mais rasas, porém um incremento significativo foi observado durante a primavera de 2002 (Capítulo 3). As comunidades fitoplanctônicas nestes locais são dominadas por organismos autotróficos de pequeno porte (cianobactérias, cocolitofórideos, primnesiofíceas e dinoflagelados; Brandini & Fernandes, 1996), os quais possuem taxas de sedimentação muito inferiores às daquelas das diatomáceas, por exemplo. Além disso, a profundidade da coluna de água é maior e os processos de degradação pelo bacterioplâncton são mais intensos. Estes fatores contribuem para a redução considerável da quantidade e da qualidade da matéria orgânica sedimentar na quebra de plataforma da costa SE brasileira. Porém, eventos transientes de mesoescala (ressurgência de quebra de plataforma, meandros e vórtices, Campos et al. 2000; Calado et al., 2006) podem exercer papel fundamental no sequestro de carbono em áreas de oceano aberto, já que as concentrações de biomarcadores derivados da produção primária podem superar até mesmo áreas de plataforma como Ubatuba ou Santos (Figura 7.2).

A plataforma continental ao largo de Santos foi a que apresentou menores concentrações de biomarcadores ΣPP em relação às demais áreas investigadas (Figura 7.2). As únicas estações (SAN 9 e SAN 13) que apresentaram quantidades similares às outras regiões de plataforma continental localizam-se bem próximas ao estuário de Santos (Capítulo 4). Neste local, o escoamento de nutrientes via descarga estuarina pode ser importante para estimular a produção fitoplanctônica, porém o aumento da profundidade e o distanciamento do estuário acarretam a diminuição na concentração dos ΣPP (Figura 7.2).

Por outro lado, as estações na plataforma continental de Ubatuba apresentaram concentrações relativamente elevadas de ΣPP (Figura 7.2). Este fato deve estar associado à penetração da ACAS em subsuperfície que pode gerar um aumento da produtividade em águas de plataforma de Ubatuba (Aidar et al., 1993; Gaeta et al., 1995). A magnitude das concentrações foi similar à observada no litoral raso da mesma região (Figura 7.2).

Figura 7.2. Concentrações de marcadores derivados de produtores primários (ΣPP , barras) e marcadores terrestres ($\Sigma Terr$, áreas sombreadas em cinza escuro) normalizadas por carbono orgânico total (COT) nos diferentes ecossistemas estudados (ver Capítulos 3, 4, 5 e 6 para referências sobre a nomenclatura das estações). Note que a concentração de ΣPP na St. 4 de Saguarema é equivalente à metade do valor real.

O sistema costeiro de Ubatuba, mais especificamente a Enseada de Ubatuba apresentou concentrações muito elevadas de ΣPP (Figura 7.2). Os principais fatores para alta produtividade biológica nessa área são o aporte de rios (nutrientes de origem natural e antrópica), a potencial produção microfítobêntica, as altas taxas de sedimentação e a acumulação de MO (Capítulo 5). O oposto observou-se na Enseada de Fortaleza, onde a

reduzida influência de descarga fluvial e a maior energia hidrodinâmica são responsáveis pela produção autóctone e acumulação de MO inferiores, quando comparadas às observadas na Enseada de Ubatuba e até nas estações de plataforma continental (Figura 7.2).

O sistema lagunar de Saquarema representou o ambiente marinho mais produtivo deste estudo. A alta produtividade biológica é reflexo do aporte elevado de nutrientes provenientes de várias fontes: (i) rios distribuídos em todo o entorno das lagoas; (ii) despejo de esgoto e atividades agrícolas; (iii) aporte de águas salgadas do oceano adjacente e; (iv) regeneração de nutrientes por bactérias (Carmouze et al., 1991; Knoppers et al., 1991). Embora as espécies fitoplanctônicas dominantes (primnesiofíceas, cianobactérias e clorofíceas) possuam tamanho reduzido, a baixa profundidade, as elevadas taxas de sedimentação e a circulação restrita (Machado & Knoppers, 1988; Domingos & Carmouze, 1993; Wasserman, 2000) fazem com que a MO se deposite rapidamente e se acumule em elevadas concentrações nos sedimentos (Figura 7.2).

Conclui-se, portanto, que o aporte de MO nos diferentes ecossistemas investigados possui relação direta com a produtividade primária, porém diversos processos oceanográficos e forçantes ambientais atuam sinergicamente influenciando não somente a produção do fitoplâncton, mas o acúmulo de material orgânico nos sedimentos superficiais.

7.1.3. Hipótese 3: “A proximidade da costa é determinante no aporte de material de origem terrestre”

Apesar da contribuição relativa do material de origem terrestre ter sido inferior em relação ao aporte autóctone, o primeiro (Σ Terr) é um excelente traçador de áreas sob maior influência da descarga fluvial. Tal como evidente na Figura 7.2, um gradiente de influência continental para a composição da MO sedimentar pôde ser observado a partir de áreas profundas (com reduzidas concentrações de Σ Terr) em direção à costa, culminando nos valores máximos de Saquarema.

Nuances do aporte terrestre foram observadas na plataforma adjacente ao estuário de Santos (SAN 9 e SAN 13) em relação às áreas profundas (> 20 m), assim como na Enseada de Ubatuba quando comparada à Enseada da Fortaleza (Figura 7.2). Adicionalmente, pode-se afirmar que a contribuição de material de origem terrestre é restrita a regiões próximas à costa, uma vez que, por exemplo, em Ubatuba, as estações da plataforma continental e mesmo estações ao largo das Enseadas pouco recebem influência de Σ Terr em comparação à porção interna da Enseada de Ubatuba (U5 e U6, Figura 7.2). Já no sistema lagunar de Saquarema foi observado um acúmulo elevado de Σ Terr na estação St. 4 (Lagoa de Jaconé), provavelmente,

em razão da presença de vegetação terrestre densa no entorno associada à circulação restrita das águas nesse local (Wasserman, 2000). Mais um vez um gradiente em direção à barra de comunicação com o oceano adjacente foi observado (Figura 7.2).

Este estudo demonstrou que o aporte de ΣTerr é mais elevado em locais próximos à costa. No entanto, a influência fluvial na costa sudeste do Brasil atua com maior distinção sobre o aporte de nutrientes para estimulação da produção de MO autóctone do que sobre a própria exportação de MO alóctone para o oceano adjacente.

7.2. COMPARAÇÃO COM TRABALHOS ANTERIORES

Áreas costeiras estão sujeitas ao maior aporte de MO terrestre via descarga fluvial. Comparando-se diferentes regiões estudadas (Capítulos 5 e 6) com ecossistemas costeiros da costa sudeste do Brasil, pôde-se notar que a influência continental é maior nos sistemas da Baía de Guanabara (Carreira et al., 2002), manguezais de Florianópolis (Mater et al., 2004), de acordo com a razão $27\Delta^5/29\Delta^5$, e nas lagoas de Macaé (Zink et al., 2004) (Tabela 7.1). Para este último ambiente costeiro a comparação foi realizada usando as razões TARFA (ver Zink et al., 2004), as quais demonstraram, relativamente, uma reduzida influência de MO terrestre em Ubatuba e Saquarema se comparados ao conjunto de lagoas costeiras de Macaé (Tabela 7.1). Entretanto, é evidente que as elevadas concentrações de ΣTerr e $29\Delta^5$ (Figura 7.2, Tabela 7.1) denotam quantidade e concentração de MO terrestre consideráveis para Saquarema. Em contraste, os resultados para o litoral raso de Ubatuba corroboram os dados pretéritos de razão C/N (Mahiques, 1995; Burone et al., 2003) e *n*-alcanos (Muniz et al., 2006), indicando uma mistura de fontes, sem nenhuma evidência de predominância de MO terrestre.

Dentre os ecossistemas costeiros da costa sudeste do Brasil que recebem grande volume de material derivado do continente, uma característica comum observada é a concentração elevada de componentes orgânicos derivados das atividades antrópicas (e.g. coprostanol), com exceção das lagoas de Macaé. As concentrações de coprostanol são máximas na Baía de Guanabara (6,6 $\mu\text{g/g}$ de sedimento seco em média, máximo de 40 $\mu\text{g/g}$; Carreira et al. 2002; 2004), elevadas nos manguezais de Florianópolis (máximo de 1,4 $\mu\text{g/g}$; Mater et al., 2004), reduzidas na Enseada de Ubatuba (máximo de 0,3 $\mu\text{g/g}$; Muniz et al., 2006) e não detectáveis nas lagoas de Macaé (Zink et al., 2004). Os resultados apresentados pelo presente trabalho não mostraram evidências diretas da poluição nos ambientes costeiros investigados (i.e. os espectros de massa para o coprostanol não foram analisados), porém reforça-se, comparativamente, que ambientes como as lagoas de Saquarema representam locais

potencialmente sujeitos à eutrofização cultural (Zimmerman & Canuel, 2000), pois recebem quantidades substanciais de Σ Terr proveniente da descarga fluvial (Figura 7.2) e possuem circulação restrita.

Em Ubatuba é importante destacar a importância das macroalgas como fontes potenciais de MO autóctone, assim como encontrado em estudos que utilizaram as razões isotópicas de carbono e nitrogênio na mesma área (Matsuura & Wada, 1994; Corbisier et al., 2006). O aporte desse material parece ser maior durante o inverno, quando ondulações de S-SW podem causar erosão nos costões rochosos, removendo e transportando com maior intensidade a MO derivada de macroalgas para os sedimentos adjacentes (Capítulo 5).

Em áreas de plataforma continental, os resultados do presente trabalho (Tabela 7.1) comprovaram a reduzida expressão da influência continental sobre a composição da MO sedimentar encontrada por Mahiques et al. (2004). Este fator está diretamente ligado à presença de estuários de pequeno porte na região, que possuem pouca importância nos processos de exportação de MO derivada do continente para áreas mais profundas de plataforma e quebra de plataforma sudeste do Brasil (Figura 7.2).

Tabela 7.1. Concentrações de COT (%), esteróis* ($\mu\text{g/g}$ de sedimento seco), razão entre os esteróis $27\Delta^5$ e $29\Delta^5$ (média (min.-max)) e TARFA nos sedimentos da costa do Brasil. n.d.=não disponível.

	Áreas costeiras da costa sudeste do Brasil				
	Baía de Guanabara ¹	Manguezais Florianópolis ²	Lagunas de Macaé ³	Lagunas de Saquarema ⁴	Litoral Ubatuba ⁵
COT (%)	1,2-5,5	0,5-3,0	0,5-34,8	0,1-8,7	0,2-3,3
$27\Delta^5$ ($\mu\text{g/g}$)	0,10-8,43	0,04-1,08	n.d.	2,4-73,6	0,11-3,61
$29\Delta^5$ ($\mu\text{g/g}$)	0,13-13,4	0,16-0,98	n.d.	1,0-41,3	0,06-6,98
$27\Delta^5/29\Delta^5$	0,68 (0,23-3,37)	0,66 (0,22-1,45)	n.d.	1,8 (1,4-2,4)	1,7 (0,5-3,9)
TARFA	n.d.	n.d.	9,46 (0,00-50,2)	0,19 (0,11-0,29)	0,25 (0,05-0,70)
	Plataforma continental e quebra de plataforma da costa brasileira				
	Plataforma da Foz do Rio Amazonas ⁶	Plataforma Adjacente ao Estuário de Santos ⁷	Plataforma de Ubatuba ⁸	Plataforma de Cabo Frio ⁸	Quebra de Plataforma de Cabo Frio ⁸
COT (%)	0,2-0,8	0,2-1,7	0,2-0,4	0,1-1,7	0,1-0,4
$27\Delta^5$ ($\mu\text{g/g}$)	0,01-0,07	0,14-2,28	0,16-0,97	0,16-3,5	0,09-0,3
$29\Delta^5$ ($\mu\text{g/g}$)	0,02-0,27	0,10-0,84	0,08-0,45	0,05-1,65	0,11-0,47
$27\Delta^5/29\Delta^5$	0,56 (0,25-1,8)	1,6 (1,2-2,6)	1,7 (1,1-2,2)	2,7 (1,2-5,6)	0,9 (0,5-1,2)
TARFA	n.d.	0,31(0,15-0,42)	0,28 (0,15-0,65)	0,19 (0,15-0,35)	0,31 (0,15-0,44)

* Abreviações a**b**,c para esteróis: onde **a** representa o número de átomos de carbono e **b,c** é(são) a posição(ões) da(s) dupla(s) ligação(ões). $27\Delta^5$ (cholesta-5-en-3 β -ol) e $29\Delta^5$ (24-ethyl-cholesta-5-en-3 β -ol). TARFA (razão terrestre/aquático para ácidos graxos): $C_{24}-C_{32}/C_{14}-C_{18}$.

1- Carreira et al. (2002); 2- Mater et al. (2004); 3- Zink et al. (2004); 4- Capítulo 6; 5- Capítulo 5; 6- Fernandes et al. (1999); 7- Capítulo 4; 8- Capítulo 3.

Já na costa norte do Brasil, a plataforma adjacente à foz do Rio Amazonas recebe quantidades de MO continental substancialmente superiores (Fernandes et al., 1999) às mensuradas nas regiões investigadas por este estudo. As evidências presentes na literatura,

estimadas através da razão $27\Delta^5/29\Delta^5$ (Tabela 7.1), revelam que os valores mais baixos são relacionados com o aporte de plantas superiores (Fernandes et al., 1999; Mater et al., 2004).

A influência do aporte da MO autóctone na plataforma continental sudeste do país, caracterizada pelos marcadores moleculares, apresentou diferenças significativas entre os locais estudados (Capítulos 3 e 4) que não puderam ser evidenciadas pelas análises elementares e isotópicas de carbono realizadas por Mahiques et al. (2004). No entanto, a divisão da plataforma continental sudeste do Brasil em dois setores diferenciados a partir da Ilha de São Sebastião, como proposta por Mahiques et al. (2004), parece ser pertinente para as características da MO sedimentar.

O setor norte é influenciado diretamente pela circulação de mesoescala associada à dinâmica da Corrente do Brasil, principalmente devido à intensidade e magnitude da penetração da ACAS, e o setor centro-sul (ao largo de Santos) pela proximidade do estuário e com produtividade pelágica, aparentemente, inferior (Figura 7.2). Contudo, é importante ressaltar que o presente trabalho não abordou áreas importantes de deposição de MO autóctone do setor sul (e.g. plataforma continental adjacente ao Estado de Santa Catarina) que recebem influência marcante da frente de plataforma subtropical (Piola et al., 2000; Mahiques et al., 2004).

7.3. O QUE FAZER NO FUTURO?

O presente estudo contribuiu para fortalecer a compreensão sobre os principais processos oceanográficos e forçantes ambientais que influenciam a produção, o transporte e a deposição de MO nos sedimentos superficiais de diferentes ecossistemas marinhos da costa sudeste do Brasil. No entanto, diversas lacunas deixadas por este estudo podem ser abordadas em investigações biogeoquímicas futuras e são sugeridas a seguir:

- 1. Compreensão do relacionamento entre os processos atmosféricos, circulação de mesoescala, produtividade da coluna de água e processos sedimentares (abordagens multidisciplinares) serão importantes para o completo e mais preciso conhecimento dos ciclos biogeoquímicos nos ecossistemas marinhos da costa brasileira.*
- 2. Estudo da composição de biomarcadores lipídicos no interior da coluna sedimentar para melhor compreensão dos processos de remineralização e preservação da MO;*
- 3. Quantificação dos fluxos de MO e verificação do papel da alça microbiana na coluna de água em áreas oceânicas;*
- 4. Séries temporais de estudos em escala inferior (dias) em relação às adotadas neste trabalho (meses) para investigação da influência das forçantes ambientais mais*

- atuantes sobre as características da MO sedimentar nos sistemas costeiros (e.g. passagem de frentes frias, influência de chuvas intensas);*
- 5. Caracterização dos biomarcadores lipídicos na plataforma continental adjacente ao Estado de Santa Catarina;*
 - 6. Composição isotópica e $\Delta^{14}\text{C}$ de compostos específicos, com destaque para os esteróis C_{29} ($29\Delta^{5,22\text{E}}$ e $29\Delta^5$) e lipídios de cadeias longas;*
 - 7. Compreensão dos processos envolvidos na utilização da MO lábil e refratária por bactérias na coluna de água e sedimentos;*
 - 8. Caracterização de componentes orgânicos de origem antrópica nos sistemas costeiros investigados;*
 - 9. Estudo da composição e dinâmica da fração orgânica dissolvida;*
 - 10. Estudos paleo-oceanográficos, utilizando os mesmos marcadores aqui empregados para sedimentos recentes, visando a reconstrução de ambientes marinhos passados.*

Referências Bibliográficas

- Aidar, E., Gaeta, S.A., Gíanesella-Galvão, S.M.F., Kutner, M.B.B., Teixeira, C., 1993. Ecossistema costeiro tropical: nutrientes dissolvidos, fitoplâncton e clorofila-a, e suas relações com as condições oceanográficas na região de Ubatuba. Publicação especial do Instituto Oceanográfico (10), 9-43.
- Alfaro, A.C., Thomas, F., Sergeant, L., Duzbury, M., 2006. Identification of trophic interactions within an estuarine food web (northern New Zealand) using fatty acid biomarkers and stable isotopes. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 70, 271-286.
- Aller, R.C., Aller, J.Y., 1998. The effect of biogenic irrigation intensity and solute exchange on diagenetic reaction rates in marine sediments. *Journal of Marine Research* 56, 905-936.
- Andrade, L., Gonzalez, A.M., Valentin, J.L., Paranhos, R., 2004. Bacterial abundance and production in the southwest Atlantic Ocean. *Hydrobiologia* 511, 103-111.
- Azam, F., Fenchel, T., Field, J.G., Gray, J.S., Meyer-Reil, L.A., Thingstad, F., 1983. The ecological role of water-column microbes in the sea. *Marine Ecology Progress Series* 10, 257-263.
- Barber, R.T., Smith, R.L., 1981. Coastal Upwelling Ecosystem. In: Longhurst, A. (Ed.). *Analysis of Marine Ecosystems*. Acad. Press, London. pp. 31-68.
- Barrett, S.M., Volkman, J.K., Dunstan, G.A., 1995. Sterols of 14 species of marine diatoms (Bacillariophyta). *Journal of Phycology* 31, 360-369.
- Behrenfeld, M., Falkowski, P., 1997. Photosynthetic rates derived from satellite-based chlorophyll concentration. *Limnology and Oceanography* 42, 1-20.
- Belicka, L.L., Macdonald, L.W., Yunker, M.B., Harvey, H.R., 2004. The role of depositional regime on carbon transport and preservation in Arctic Ocean sediments. *Marine Chemistry* 86, 65-88.
- Berner, R.A., 1982. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: Its geochemical and environmental significance. *American Journal of Science* 282, 451-473.
- Boon, A.R., Duineveld, G.C.A., 1998. Chlorophyll-a as a marker for bioturbation and carbon flux in southern and central North Sea sediments. *Marine Ecology Progress Series* 162, 33-43.
- Boon, A.R., Duineveld, G.C.A., Berghuis, E.M., Weele, J.A., 1998. Relationships between benthic activity and the annual phytopigment cycles in near-bottom water and sediments in the Southern North Sea. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 46, 1-13.
- Boon, J.J., Rijpstra, W.I.C., De Lange, F., De Leeuw, J.W., Yoshioka, M., Shimizu, Y., 1979. Black Sea sterol: a molecular fossil for dinoflagellate blooms. *Nature* 277, 125-127.
- Braga, E.S., Müller, T.J., 1998. Observation of regeneration of nitrate, phosphate and silicate during upwelling off Ubatuba, Brazil, 23°S. *Continental Shelf Research* 18, 915-922.
- Brandini, F.P., 1990. Hydrography and characteristics of the phytoplankton in shelf and oceanic waters off southeastern Brazil during winter (July/August 1982) and summer (February/March 1984). *Hydrobiologia* 196, 111-148.
- Brandini, F.P., Fernandes, L.F., 1996. Microalgae of the continental shelf off Paraná State, southeastern Brazil: a review of studies. *Revista Brasileira de Oceanografia* 44, 69-80.
- Brassell, S.C., 1993. Applications of biomarkers for delineating marine paleo-climatic fluctuations during the Pleistocene. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.), *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. New York (Plenum), pp. 699-738.
- Brown, C. J., Lamshead, P.J.D., Smith, C.R., Hawkins, L.E., Farley, R., 2001. Phytodetritus and the abundance and biomass of abyssal nematodes in the central, equatorial Pacific. *Deep-Sea Research I* 48, 555-565.

- Burone, L., Muniz, P.M., Pires-Vanin, A.M., Rodrigues, M., 2003. Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern-Brazil). *Anais da Academia Brasileira de Ciência* 75, 77-90.
- Calado, L., Gangopadhyay, A., da Silveira, I.C.A., 2006. A parametric model for the Brazil Current meanders and eddies off southeastern Brazil. *Geophysical Research Letters* 33, L12602, doi:10.1029/2006GL026092.
- Campos, E.J.D., Gonçalves, J.E., Ikeda, Y., 1995. Water Mass Characteristics and Geostrophic Circulation in the South Brazil Bight - Summer of 1991. *Journal of Geophysical Research* 100, 18537-18550.
- Campos, E.J.D., Ikeda, Y., Castro Fo., B.M., Gaeta, S.A., Lorenzetti, J.A., Stevenson, M.R., 1996. Experiment studies circulation in the Western South Atlantic. *EOS Transaction of the American Geophysical Union* 77, 253-259.
- Campos, E.J.D., Velhote, D., Silveira, I.C.A., 2000. Shelf-break upwelling driven by Brazil Current cyclonic meanders. *Geophysical Research Letters* 27, 751-754.
- Canuel, E.A., Freeman, K.H., Wakeham, S.G., 1997. Isotopic compositions of lipid biomarkers compounds in estuarine plants and surface sediments. *Limnology and Oceanography* 42, 1570-1583.
- Canuel, E.A., Martens, C.S., 1993. Seasonal variations in the sources and alteration of organic matter associated with recently-deposited sediments. *Organic Geochemistry* 20, 563-577.
- Canuel, E.A., Martens, C.S., 1996. Reactivity of recently deposited organic matter: degradation of lipid compounds near the sediment-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1793-1806.
- Carmouze, J.P., Knoppers B., Vasconcelos P., 1991. Metabolism of a subtropical Brazilian lagoon. *Biogeochemistry* 14, 129-148.
- Carreira, R., Wagener, A.L.R., Readman, J.W., Fileman, T.W., Macko, S.A., Veiga, A., 2002. Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. *Marine Chemistry* 79, 207-227.
- Carreira, R.S., Wagener, A.L.R., Readman, J.W., 2004. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 60, 587-598.
- Castro, B.M., Miranda, L.B., 1998. Physical oceanography of the Western Atlantic Continental Shelf located between 4°N and 34°S. In: *The Sea*, vol 11, pp 209-251.
- Castro-Filho, B.M., Miranda, L.B., Miyao, S.Y., 1987. Condições hidrográficas na plataforma continental ao largo de Ubatuba: variações sazonais e em média escala. *Boletim do Instituto Oceanográfico* 35, 135-151.
- Chikaraishi, Y. 2006. Carbon and hydrogen isotopic composition of sterols in natural marine brown and red macroalgae and associated shellfish. *Organic Geochemistry* 37, 428-436.
- Conte, M.H., Green, J.C., Eglinton, G., 1995. Lipid biomarker diversity in the coccolithophorid *Emiliana huxleyi* (Prymnesiophyceae) and the related species *Gephyrocapsa oceanica*. *Journal of Phycology* 31, 272-282.
- Conte, M.H., Volkman, J.K., Eglinton, G., 1994. Lipid biomarkers of the Prymnesiophyceae. In: Green, J.C., Leadbetter, B.S.C. (Eds.), *The Haptophyte Algae*. Clarendon Press. pp. 351 – 377.
- Corbisier, T.N., Soares, L.S.H., Petti, M.A.V., Muto, E.Y., Silva, M.H.C., McClelland, J., Valiela, I., 2006. Use of isotopic signatures to assess the food web in a tropical shallow marine ecosystem of Southeastern Brazil. *Aquatic Ecology* 40, 381-390.
- Cowie, G.L., Hedges, J.I., 1994. Biochemical indicators of diagenetic alteration in natural organic matter mixtures. *Nature* 369, 304-307.

- Cranwell, P.A., 1982. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particles. *Progress in Lipid Research* 21, 271-308.
- Cranwell, P.A., 1984. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Organic Geochemistry* 7, 25-37.
- Cristensen, H., Kannevorff, E., 1985. Sedimenting phytoplankton as major food source for suspension and deposit feeders in the Øresund. *Ophelia* 24, 223-244.
- Dahl, K. A., Repeta, D.J., Goericke, R., 2004. Reconstructing the phytoplankton community of the Cariaco Basin during the Younger Dryas cold event using chlorin steryl esters. *Paleoceanography* 19, PA1006, doi:10.1029/2003PA000907.
- Danovaro, R., Dinet, A., Duineveld, G.C.A., Tselepides, A., 1999. Benthic response to particulate fluxes in different trophic environments: a comparison between the Gulf of Lions-Catalan Sea (western-Mediterranean) and the Cretan Sea (eastern-Mediterranean). *Progress in Oceanography* 44, 287-312.
- Danovaro, R., Fabiano, M., Della Croce, N., 1993. Labile organic matter and microbial biomass in deep-sea sediments (Eastern Mediterranean Sea). *Deep-Sea Research I* 40, 953-965.
- De Léo, F.C., 2003. Estrutura e dinâmica da fauna benthica em regiões da plataforma e talude superior do Atlântico Sudoeste. Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Deuser, W.G., 1986. Seasonal and interannual variations in deep water particle fluxes in the Sargasso Sea and their relation to surface hydrography. *Deep-Sea Research I* 33, 225-246.
- Domingos, P., Carmouze, J.P., 1993. Influences des intrusions de masses d'air polaires sur le phytoplancton et le métabolisme d'une lagune tropicale. *Revue d'Hydrobiologie Tropicale* 26, 257-267.
- Duineveld, G.C.A., Tselepides, A., Witbaard, R., Bak, R.P.M., Berghuis, E.M., Nieuwland, G., van der Weele, J.A., Kok, A., 2000. Benthic-pelagic coupling in the oligotrophic Cretan Sea. *Progress in Oceanography* 46, 457-480.
- Dunstan, G.A., Volkman, J.V., Barrett, S.M., Leroi, J., Jeffey, S.W., 1994. Essential polyunsaturated fatty acids from 14 species of diatom (Bacillariophyceae). *Phytochemistry* 35, 155-161.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322-1335.
- Engel, M.H., Macko, S.A., 1993. *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. New York (Plenum). 861p.
- Falk-Petersen, S., Sargent, J.R., Lønne, O.J., Timofeev, S., 1999. Functional biodiversity of lipids in Antarctica zooplankton: *Calanoides acutus*, *Calanus propinquus*, *Thysanoessa macrura* and *Euphausia crystallorophias*. *Polar Biology* 21, 37-47.
- Fernandes, M.B., Elias, V.O., Cardoso, J.N., Carvalho, M.S., 1999. Sources and fate of n-alkanols and sterols in sediments of the Amazon shelf. *Organic Geochemistry* 30, 1075-1087.
- Folk, R.L., Ward, W.C., 1957. Brazos River bar: a study of the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentology and Petrology* 27, 3-26.
- Fontanier, C., Jorissen, F.J., Chaillou, G., David, C., Anschutz, P., Lafon, V., 2003. Seasonal and interannual variability of benthic foraminiferal faunas at 550m depth in the Bay of Biscay. *Deep-Sea Research I* 50, 457-494.
- Furtado, V.V., Mahiques, M.M., 1990. Distribuição de sedimentos em regiões costeiras e plataforma continental norte do Estado de São Paulo. In: *Simpósio de Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira*. Publicações da Academia de Ciências do Estado de São Paulo 71, 20-29.
- Gaeta, S.A., Lorenzetti, S.A., Miranda, L.B., Susini- Ribeiro, S.M.M., Pompeu, M., Araújo, C.E.S., 1999a. The Vitória Eddy and its relation to the phytoplankton biomass and primary productivity during the austral fall of 1995. *Archive of Fishery and Marine Research* 47, 253-270.

- Gaeta, S.A., Ribeiro, S.M.S., Metzler, P.M., Francos, M.S., Abe, D.S., 1999b. Environmental forcing on phytoplankton biomass and primary productivity of the coastal ecosystem in Ubatuba region, southern Brazil. *Revista Brasileira de Oceanografia* 47, 11-27.
- Gaeta, S.A., Teixeira, C., Abe, D.S., Lopes, R.M., Susini, S.M., 1995. Size-fractionation of primary production and phytoplankton biomass on inshore waters of the Ubatuba region, Brazil. *Publicação especial do Instituto Oceanográfico* (11), 153-162.
- Gagosian, R.B., Smith, S.O., Lee, C., Farrington, J.W., Frew, N.M., 1980. Steroid transformations in recent marine sediments. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, vol. 1979. Pergamon, Oxford, p. 407.
- Gianesella-Galvão, S.M.F., Costa, M.P.F., Kutner, M.B.B., 1995. Bloom of *Oscillatoria* (*Trichodesmium*) *erythraea* (Ehr.) Kutz in coastal waters of the Southwest Atlantic. *Publicação especial do Instituto Oceanográfico* (11), 133-140.
- Goad, L.J., Goodwin, T.W., 1972. The biosynthesis of plant sterols. *Progress in Phytochemistry* 3, 113-198.
- Goad, L.J., Holz, G.G., Beach, D.H., 1983. Identification of (24S)-24-methylcholesta-5,22-dien-3 β -ol as the major sterol of a marine cryptophyte and a marine haptophyte. *Phytochemistry* 22, 475-476.
- Gong, C., Hollander, D. J., 1997. Differential contribution of bacteria to sedimentary organic matter in oxic and anoxic environments, Santa Monica Basin, California. *Organic Geochemistry* 26, 545-563.
- Gonzalez-Rodriguez, E., 1991. A ressurgência de Cabo Frio (RJ, Brasil): fertilidade e fatores nutricionais limitantes da biomassa fitoplanctônica. *Revista Brasileira de Biologia* 51, 471-486.
- Gonzalez-Rodriguez, E., Valentin, J.L., André, D.L., Jacob, S.A., 1992. Upwelling and downwelling at Cabo Frio (Brazil). *Journal of Plankton Research* 14, 289-306.
- Gonzalez-Silveira, A., Santamaria-del-Angel, E., Garcia, V.M.T., Garcia, C.A.E., Millán-Núñez, R., Muller-Karger, F., 2004. Biogeographical regions of the tropical and subtropical Atlantic Ocean off South America: classification based on pigment (CZCS) and chlorophyll-a (SeaWiFS) variability. *Continental Shelf Research* 24, 983-1000.
- Gooday, A.J., Turley, C.M., 1990. Responses by benthic organisms to inputs of organic material to the ocean floor: a review. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 331, 119-138.
- Gordon, E.S., Goñi, M.A., 2003. Sources and distribution of terrigenous organic matter delivered by the Atchafalaya River to sediments in the northern Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 2359-2375.
- Graf, G., 1989. Benthic-pelagic coupling in a deep-sea benthic community. *Nature* 341, 437-439.
- Graf, G., 1992. Benthic-pelagic coupling: a benthic view. *Oceanography and Marine Biology an Annual Review* 30, 149-190.
- Hartnett, H.E., Keil, R.G., Hedges, J.I., Devol, A.H., 1998. Influence of oxygen exposure time on organic carbon preservation in continental margin sediments. *Nature* 391, 572-574.
- Harvey, H.R., 2006. Sources and cycling of organic matter in the marine water column. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*. (Ed.-in-Chief, Hutzinger, O.). Vol 2: Reactions and Processes. Part N: Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA (Volkman, J.K. ed.). Springer-Verlag, Berlin, pp. 1-26.
- Harvey, H.R., Eglinton, G., O'Hara, S.C.M., Corner, E.D.S., 1987. Biotransformation and assimilation of dietary lipids by *Canalus* feeding on a dinoflagellates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 3031-3040.
- Harvey, H.R., Macko, S.A., 1997. Catalysts or contributors? Tracking bacterial mediation of early diagenesis in the marine water column. *Organic Geochemistry* 26, 531-544.

- Harvey, H.R., O'Hara, S.C.M., Eglinton, G., Corner, E.D.S., 1989. The comparative fate of dinosterol and cholesterol in copepod feeding: Implications for a conservative molecular biomarker in the marine water column. *Organic Geochemistry* 14, 635-641.
- Hayes, J.M., Freeman, K.H., Popp, B.N., Hoham C.H., 1990. Compound-specific isotope analysis: a novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. In: Durand, B., Behar, F. (eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1989*, Pergamon Press, pp. 1115-1128.
- Hedges, J.I., 1992. Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Marine Chemistry* 39, 67-93.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., Benner, R., 1997. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry* 27, 195-212.
- Hedges, M.L., Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* 49, 81-115.
- Henrichs, S.M., 1992. Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity. *Marine Chemistry* 39, 119-149.
- Hinrichs, K.-U., Rullkötter, J., 1997. Terrigenous and marine lipids in Amazon Fan sediments - implications for sedimentological reconstructions. In: Proc. ODP, Sci. Res., 155 (Eds. Flood, R.D., Piper, D.J.W., Klaus, A., Peterson, L.C.). Ocean Drilling Program, College Station, TX. pp. 539-553.
- Hinrichs, K.-U., Schneider, R.R., Müller, P.J., Rullkötter, J., 1999. A biomarker perspective on paleoproductivity variations in two Late Quaternary sediment sections from the Southeast Atlantic Ocean. *Organic Geochemistry* 30, 341-366.
- Huang, W.Y., Menschein, W.G., 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 323-330.
- Josefson, A.B., Forbes, T.L., Rosenberg, R. 2002. Fate of phytodetritus in marine sediments: functional importance of macrofaunal community. *Marine Ecology Progress Series* 230, 71-85.
- Kaneda, T., 1991. Iso and anteiso-fatty acids in bacteria: biosynthesis, function, and taxonomic significance. *Microbiological Reviews* 55, 288-302.
- Karl, D.M., 1980. Cellular nucleotide measurements and applications in microbial ecology. *Microbiological Review* 44, 739-796.
- Karl, D.M., 1993. Total Microbial Biomass Estimation Derived from the Measurement of Particulate Adenosine-5'-Triphosphate. In: Kemp, P.F., Sherr, B.F., Sherr, E.B., Cole, J.J., (eds.). *Handbook of methods in aquatic microbial ecology*. Lewis Pub., Boca Raton. pp. 359-368.
- Karl, D.M., Christian, J., Dore, J., Letelier, R.M., 1996. Microbiological oceanography in the region west of the Antarctica Peninsula: microbial dynamics, nitrogen cycle and carbon flux. In: Ross, R., Hoffman, E., Quetin, L. (eds.). *Foundations for ecosystem research West of the Antarctica Peninsula*. Antarctic Research Series, AGU.
- Karl, D.M., Dobbs, F.C., 1998. Molecular approaches to microbial biomass estimation in the sea. In: Cooksey, K.E. (ed.). *Molecular approaches to the study of the ocean*. Chapman & Hall, London. pp. 29-89.
- Katsuragawa, M., Matsuura, Y., Suzuki, K., Dias, J.F., Spach, H.L., 1993. O ictioplâncton ao largo de Ubatuba (SP): composição, distribuição e ocorrência sazonal (1985-1988). *Publicação especial do Instituto Oceanográfico* (10), 86-121.
- Kjørboe, T., 2003. High turnover rates of copepods fecal pellets due to *Noctiluca scintillans* grazing. *Marine Ecology Progress Series* 258, 181-188.
- Kjervf, B., 1986. Comparative oceanography of coastal lagoons. In: Wolfe, D.A. (Ed.) *Estuarine Variability*. Academic Press, New York. pp 63-81.

- Knoppers B., Lacerda, L.D., Patchineelam, S.R., 1990. Nutrients, heavy metals, and organic micropollutants in an eutrophic Brazilian lagoon. *Marine Pollution Bulletin* 21, 381-384.
- Knoppers, B., Kjerfve, B., Carmouze, J.P., 1991. Trophic state and water turn-over time in six choked coastal lagoons in Brazil. *Biogeochemistry* 14, 149-166.
- Kolattukudy, P.E., 1976. *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. Elsevier, Amsterdam. p. 460.
- Köster, M., Meyer-Reil, L., 2001. Characterization of carbon and microbial biomass pools in shallow water coastal sediments of the southern Baltic Sea (Nordrengensche Bodden). *Marine Ecology Progress Series* 214, 25-41.
- Kutner, M.B., Sassi, R., 1978. Dinoflagellates from the Ubatuba region (Lat. 20° 30' S - 45°60' W). *Toxic Dinoflagellate Blooms* 1, 169-172.
- Lavaleye, M.S.S., Duineveld, G.C.A., Berghuis, E.M., Kok, A., Witbaard, R., 2002. A comparison between the megafauna communities on the N.W. Iberian and Celtic continental margins - effects of coastal upwelling? *Progress in Oceanography* 52, 459-476.
- Leblond, J., Chapman, P.J., 2002. A survey of the sterol composition of the marine dinoflagellates *Karenia brevis*, *Karenia mikimotoi*, and *Karlodinium micrum*: Distribution of sterols within other members of the class Dinophyceae. *Journal of Phycology* 38, 670-682.
- Lopes, R.M., Brandini, F., Gaeta, S.A., 1999. Distribution patterns of epipelagic copepods off Rio de Janeiro (SE Brazil) in summer 1991/1992 and winter 1992. *Hydrobiologia* 411, 161-174.
- Lorenzetti, J.A., Gaeta, S.A., 1996. The Cape Frio upwelling effect over the South Brazil Bight northern sector shelf waters: a study using AVHRR images. *International Archives of Photogram and Remote Sensing* 31, 448-453.
- Machado, E.C., Knoppers, B., 1988. Sediment oxygen consumption in an organic rich subtropical lagoon, Brazil. *The Science of the Total Environment* 75, 341-349.
- Mahiques, M.M., 1995. Sedimentary dynamics of the bays of Ubatuba, State of São Paulo. *Boletim do Instituto Oceanográfico* 43, 111-122.
- Mahiques, M.M., Bicego, M.C., Silveira, I.C.A., Sousa, S.H.M., Lourenço, R.A., Fukumoto, M.M., 2005. Modern sedimentation in the Cabo Frio upwelling system, Southeastern Brazilian shelf. *Anais da Academia Brasileira de Ciência* 77, 535-548.
- Mahiques, M.M., Silveira, I.C.A., Sousa, S.H.M., Rodrigues, M., 2002. Post-LGM sedimentation on the outer shelf-upper slope of the northernmost part of the São Paulo Bight, southeastern Brazil. *Marine Geology* 181, 387-400.
- Mahiques, M.M., Tessler, M.G., Ciotti, A.M., Silveira, I.C.A., Sousa, S.H.M., Figueira, R.C.L., Tassinari, C.C.G., Furtado, V.V., Passos, R.F., 2004. Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil. *Continental Shelf Research* 24, 1685-1697.
- Mahiques, M.M., Tessler, M.G., Furtado, V.V., 1998. Characterization of energy gradient in enclosed bays of Ubatuba region, south-eastern, Brazil. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 47, 431-446.
- Mansour, M.P., Volkman, J.K., Holdsworth, D.G., Jackson, A.E., Blackburn, S.I., 1999. Very-long-chain (C₂₈) highly unsaturated fatty acids in marine dinoflagellates. *Phytochemistry* 50, 541-548.
- Marlow, J.R., Farrimond, P., Rosell-Melé, A., 2001. Analysis of lipid biomarkers in sediments from the Benguela Current coastal upwelling system (Site 1084). In: Wefer, G., Berger, W.H., Richter, C. (Eds.). *Proc. ODP, Sci. Results* 175, 1-26.
- Marlowe, I.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., Green, J.C., 1984. Long- chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments. *Organic Geochemistry* 6, 135-141.

- Mascarenhas, A. S., Miranda, L.B., Rock, N.J., 1971. A study of oceanographic conditions in the region of Cabo Frio. In: Fertility of the sea (Ed. Costlow, J.D.), v.1, Gordon and Breach, N.Y., pp. 285-308.
- Mater, L., Alexandre, M.R., Hansel, F.A., Madureira, L.A.S., 2004. Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. Journal of the Brazilian Chemical Society 15, 725-734.
- Matsuura, Y., 1986. Contribuição ao estudo da estrutura oceanográfica da região sudeste entre Cabo Frio (RJ) e Cabo de Santa Marta (SC). Ciência e Cultura 38, 1439-1450.
- Matsuura, Y., Wada, E., 1994. Carbon and nitrogen stable isotope ratios in marine organic matters of the coastal ecosystem in Ubatuba, southern Brazil. Ciência e Cultura 46, 141-146.
- McCaffrey, M.A., Farrington, J.W., Repeta, D.I., 1991. The organic geochemistry of Peru margin surface sediments: II. Paleoenvironmental implications of hydrocarbon and alcohol profiles. Geochimica et Cosmochimica Acta 55, 483-498.
- Metzler, P.M., Glibert, P.M., Gaeta, S.A., Ludlam, J.M., 1997. New and regenerate production in South Atlantic off Brazil. Deep-Sea Research 44, 363-384.
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. Organic Chemistry 27, 213-250.
- Miranda, L.B., 1982. Análises de massas de água da plataforma continental e da região oceânica adjacente: Cabo de São Tomé (RJ) a Ilha de São Sebastião (SP). Tese de Livre-Docência. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico. 123p.
- Morris, R.J., Culkin, F., 1977. Marine lipids: sterols. Oceanography and Marine Biology an Annual Review 15, 73-102.
- Moser, G.A.O., Ganesella-Galvão, S.M.F., 1997. Biological and oceanography upwelling indicators at Cabo Frio (RJ). Revista Brasileira de Oceanografia 45, 11-23.
- Muniz, P., Pires-Vanin, A.M.S., Martins, C.C., Montone, R.C., Bicego, M.C., 2006. Trace metals and organic compounds in the benthic environment of a subtropical embayment (Ubatuba Bay, Brazil). Marine Pollution Bulletin 52, 1090-1117.
- Naraoka, H., Ishiwatari, R., 2000. Molecular and isotopic abundances of long-chain n-fatty acids in open marine sediments of the western North Pacific. Chemical Geology 165, 23-36.
- Nichols P.D., Klumpp, D.W., Johns, R.B., 1982. Lipid components of the seagrasses *Posidonia australis* and *Heterozostera tasmanica* as indicators of carbon source. Phytochemistry 21, 1613-1621.
- Nichols, P.D., Jones, G.J., Leeuw, J.W. de, Johns, R.B., 1984. The fatty acid and sterol composition of two marine dinoflagellates. Phytochemistry 23, 1043-1047.
- Nishimura, M., 1982. 5 β -isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments. Geochimica et Cosmochimica Acta 46, 423-432.
- Novitsky, J.A., Karl, D.M., 1986. Characterization of microbial activity in the surface layers of a coastal sub-tropical sediment. Marine Ecology Progress Series 28, 49-55.
- Owen, R.W., Ganesella-Galvão, S.M.F., Kutner, M.B.B., 1992. Discrete, subsurface layers of the autotrophic ciliate *Mesodinium rubrum* off Brasil. Journal of Plankton Research 14, 97-105.
- Paffenhöfer, G.-A., Lee, T.N., 1987. Development and persistence of patches of Thaliacea. South African Journal of Marine Science 5, 305-318.
- Paixão, M.E.A., 2005. Correlação entre a macrofauna bêntica, biomassa microbiana, matéria orgânica e granulometria no sistema lagunar Jaconé-Saquarema (RJ). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense.

- Pancost, R.D., Boot, C.S., 2004. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry* 92, 239-261.
- Parkes, R.J., Taylor, J., 1983. The relationship between fatty acid distribution and bacterial respiratory types in contemporary marine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 16, 173-189.
- Parrish, C.C., Abrajano, T.A., Budge, S.M., Helleur, R.J., Hudson, E.D., Pulchan, R., Ramos C., 2000. Lipid and phenolic biomarkers in marine ecosystems: analysis and applications. In: *Handbook of Environmental Chemistry 5D: Marine Chemistry* (Wangersky, P.J., Ed.). Springer-Verlag, Berlin, pp. 193-223.
- Parrish, C.C., Thompson, R.J., Deibel, D., 2005. Lipid classes and fatty acids in plankton and settling matter during the spring bloom in a cold ocean coastal environment. *Marine Ecology Progress Series* 286, 57-68.
- Pearson, A., McNichol A.P., Benetiz-Nelson B.C., Hayes J.M., and Eglinton T.I., 2001. Origins of lipid biomarkers in Santa Monica Basin surface sediment: A case study using compound-specific $\Delta^{14}\text{C}$ analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3123-3137.
- Pfannkuche, O., 1993. Benthic response to the sedimentation of particulate organic matter at the BIO-TRANS station, 47°N-20°W. *Deep-Sea Research II* 40, 135-150.
- Pfannkuche, O., Sommer, S., Kähler, A., 2000. Coupling between phytodetritus deposition and the small-sized benthic biota in the deep Arabina Sea: analyses of biogenic compounds. *Deep-Sea Research II* 47, 2805-2833.
- Piola, A.R., Campos, E.J.D., Möller, O., Charo, M., Martinez, C., 2000. Subtropical Shelf Front off eastern South America. *Journal of Geophysical Research* 105 (C3), 6565-6578.
- Pires-Vanin, A.M.S., Matsuura, Y., 1993. Estrutura e função do ecossistema de plataforma continental da região de Ubatuba: uma introdução. *Publicação Especial do Instituto Oceanográfico*, (10): 1-10.
- Plante-Cuny, M.R., 1978. Pigments photosynthétiques et production primaire des fonds meubles néritiques d'une région tropicale (Nosy-Bé, Madagascar). *Trav Doc ORSTOM* 96, 1-359.
- Raghukumar, C., Bharathi, P.A.L., Ansari, Z.A., Nair, S., Ingole, B., Sheelu, G., Mohandass, C., Nath, B.N., Rodrigues, N., 2001. Bacterial standing stock, meiofauna and sediment-nutrient characteristics: indicators of benthic disturbance in the Central Indian Basin. *Deep-Sea Research II* 48, 3381-3399.
- Ratnayake, N.P., Suzuki, N., Matsubara, M., 2005. Sources of long chain fatty acids in deep sea sediments from the Bering Sea and the North Pacific Ocean. *Organic Geochemistry* 36, 531-541.
- Rodrigues, R.R., Lorenzzetti, J.A., 2001. A numerical study of the effects of bottom topography and coastline geometry on the Southeast Brazilian coastal upwelling. *Continental Shelf Research* 21, 371-394.
- Rontani, J.-F., Volkman, J.K., 2003. Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments. *Organic Geochemistry* 34, 1-35.
- Rudnick, D.T., 1989. Time lags between the deposition and meiobenthic assimilation of phytodetritus. *Marine Ecology Progress Series* 50, 231-240.
- Rullkötter, J., 2000. Organic matter: the driving force for early diagenesis. In: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), *Marine Geochemistry*. Springer, Berlin, pp. 129-172.
- Sargent, J.R., 1976. The structure, function, and metabolism of lipids in marine organisms. In: Malins, D.C., Sargent, J.R. (Eds.), *Biochemical and Biophysical Perspectives in Marine Biology*, Vol. 3. Academic Press, New York. pp. 149-212.
- Sassi, R., Kutner, M.B.B., 1982. Variação sazonal do fitoplâncton da região do Saco da Ribeira, Ubatuba, Brasil. *Boletim do Instituto Oceanográfico* 31, 29-42.

- Schefuß, E., Versteegh, G.J.M. Jansen, J.H.F., Sinninghe Damsté, J.S., 2004. Lipid biomarkers as major source and preservation indicators in SE Atlantic surface sediments. *Deep-Sea Research I* 51, 1199-1228.
- Shepard, F.P., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentology and Petrology* 24, 151-158.
- Siegel, D.A., Deuser, W.G., 1997. Trajectories of sinking particles in the Sargasso Sea: modeling of statistical funnel above deep-ocean sediment traps. *Deep-Sea Research I* 44, 1519-1541.
- Silveira, I.C.A., Schmidt, A.C.K., Campos, E.J.D., Godoi, S.S., Ikeda, Y., 2000. A Corrente do Brasil ao Largo da Costa Leste Brasileira. *Revista Brasileira de Oceanografia* 48, 171-183.
- Sinninghe Damsté, J.S., Rampen, S., Rijpstra, W.I.C., Abbas, B., Muyzer, G., Schouten, S., 2003. A diatomaceous origin of long-chain diols and mid-chain hydroxy methyl alkenoates widely occurring in Quaternary marine sediments: indicators for high-nutrient conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 1339-1348.
- Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, W.I.C., Reichart, G.-J., 2002. The influence of oxic degradation on the sedimentary biomarker record: II. Evidence from Arabian Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 2737-2754.
- Smith, D.J., Eglinton, G., Morris, R.J., Poutanen, E.L., 1983. Aspects of the steroid geochemistry of a recent diatomaceous sediment from the Namibian Shelf. *Oceanologica Acta* 5, 365-378.
- Soetaert, K., Middelburg, J.J., Herman, P.M.J., Buis, K., 2000. On the coupling of benthic and pelagic biogeochemical models. *Earth-Science Reviews* 51, 173-201.
- Soltwedel, T., 1997. Temporal variabilities in benthic activity and biomass on the western European continental margin. *Oceanologica Acta* 20, 871-879.
- Suess, E., 1980. Particulate organic carbon flux in the oceans – surface productivity and oxygen utilization. *Nature* 288, 260-263.
- Suguio, K., 1973. Introdução à sedimentologia. Ed. Edgard Blücher. São Paulo. 317 p.
- Sumida, P.Y.G., Tyler, P.A., Lampitt, R.S., Gage, J.D., 2000. Reproduction, dispersal and settlement of the bathyal ophiuroid *Ophiocten gracilis* in the NE Atlantic Ocean. *Marine Biology* 137, 623-630.
- Sumida, P.Y.G., Yoshinaga, M.Y., Ciotti, A.M., Gaeta, S.A., 2005. Benthic response to upwelling events off the SE Brazilian coast. *Marine Ecology Progress Series* 291, 35-42.
- Sun, M., Aller, R.C., Lee, C., 1991. Early diagenesis of chlorophyll-*a* in Long Island Sound sediments: A measure of carbon flux and particle reworking. *Journal of Marine Research* 49, 379-401.
- Sun, M.-Y., Wakeham, S.G., Lee, C., 1997. Rates and mechanisms of fatty acid degradation in oxic and anoxic coastal marine sediments of Long Island Sound, New York, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 341-355.
- Susini-Ribeiro, S.M.M., 1999. Biomass distribution of pico-, nano- and microplankton on the continental shelf of Abrolhos, East Brazil. *Archive of Fishery and Marine Research* 47, 271-284.
- Széchy, M.T.M., Paula, E.J., 2000. Padrões estruturais quantitativos de bancos de Sargassum (Phaeophyta, Fucales) do litoral dos estados do Rio de Janeiro e São Paulo, Brasil. *Revista Brasileira de Botânica* 23: 121-142.
- Tyler, P.A., 1988. Seasonality in the deep-sea. *Oceanography and Marine Biology an Annual Review* 26, 227-258.
- Valentin, J., 1984. Spatial structure of the zooplankton community in the Cabo Frio region (Brazil) influenced by coastal upwelling. *Hydrobiologia* 113, 183-199.

- Valentin, J., André, D.L., Jacob, S.A., 1987. Hydrobiology in the Cano Frio (Brazil) upwelling: two-dimensional structure and variability during a wind cycle. *Continental Shelf Research* 7, 77-88.
- Valentin, J., Moreira, A.P., 1978. A matéria orgânica de origem zooplancônica nas águas de ressurgência de Cabo Frio (Brasil). *Anais da Academia Brasileira de Ciência* 50, 103-112.
- Valentin, J.L., 1984. Spatial structure of the zooplankton community in the Cabo Frio region (Brazil) influenced by coastal upwelling. *Hydrobiologia* 113, 183-199.
- Valentin, J.L., 1994. A ressurgência: Fonte de vida dos oceanos. *Ciência Hoje* 18, 18-25.
- Valentin, J.L., Monteiro-Ribas, W., 1993. Zooplankton community structure on the east-southeast Brazilian continental shelf (18-23°S latitude). *Continental Shelf Research* 13, 407-424.
- Valentin, J.L., Silva, N.M.L., Bastos, C.T., 1985. Les diatomées dans l'upwelling de Cabo Frio (Brésil): liste d'espèces et étude écologique. *Journal of Plankton Research* 7, 313-337.
- Vargas, C.A., Madin, L.P., 2004. Zooplankton feeding ecology, clearance and ingestion rates of the salps *Thalia democratica*, *Cyclosalpa affinis* and *Salpa cylindrical* on naturally occurring particles in the Mid-Atlantic Bight. *Journal of Plankton Research* 26, 827-833.
- Ventura, C.R.R., Falcão, A.P.C., Santos, J.S., Fiori, C.S., 1997. Reproductive cycle and feeding periodicity in the starfish *Astropecten brasiliensis* in the Cabo Frio upwelling ecosystem (Brazil). *Invertebrate Reproduction Development* 31, 135-141.
- Véron, B., Dauguet, J., Billard, C., 1998. Sterolic biomarkers in marine phytoplankton. II. Free and conjugated sterols of seven species used in mariculture. *Journal of Phycology* 34, 273-279.
- Versteegh, G.J.M., Bosch, H.-J., de Leeuw, J.W., 1997. Potential palaeoenvironmental information of C₂₄–C₃₆ mid-chain diols, keto-ols and mid-chain hydroxy fatty acids: a critical review. *Organic Geochemistry* 27, 1-13.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83-99.
- Volkman, J.K., 2003. Sterols in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology* 60, 495-506.
- Volkman, J.K., 2006. Lipid markers for marine organic matter. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*. (Ed.-in-Chief, Hutzinger, O.). Vol 2: Reactions and Processes. Part N: Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA (Volkman, J.K. ed.). Springer-Verlag, Berlin, pp. 27-70.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., 1999. Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C₂₉ sterols, C₂₂–C₂₈ n-alcohols and C₂₈–C₃₂ n-alkyl diols in freshwater environments. *Organic Geochemistry* 30, 307-318.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29, 1163-1179.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Dunstan, G.A., Jeffrey, S.W., 1994. Sterol biomarkers for microalgae from the green algal class Prasinophyceae. *Organic Geochemistry* 21, 1211-1218.
- Volkman, J.K., Farrington, J.W., Gagosian, R.B., 1987. Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at 15°S: Sterols and triterpene alcohols. *Organic Geochemistry* 6, 463-477.
- Volkman, J.K., Jeffery, S.W., Nichols, P.D., Rogers, G.I., Garland, C.D., 1989. Fatty acid and lipid composition of 10 species of microalgae used in mariculture. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 128, 219-240.
- Wakeham, S.G., 1989. Reduction of stenols to stanols in particulate matter at oxic-anoxic boundaries in seawater. *Nature* 342, 787-790.
- Wakeham, S.G., 1995. Lipid biomarkers for heterotrophic alteration of suspended particulate organic matter in oxygenated and anoxic water columns of the ocean. *Deep-Sea Research* 42, 1749-1771.

- Wakeham, S.G., Beier, J.A., 1991. Fatty acid and sterol biomarkers as indicators of particulate matter source and alteration processes in the Black Sea. *Deep-Sea Research* 38 (suppl. 2), S943-S968.
- Wakeham, S.G., Canuel, E.A., 2006. Degradation and preservation of organic matter in marine sediments. In: *The Handbook of Environmental Chemistry* (Ed.-in-Chief, Hutzinger, O.). Vol 2: Reactions and Processes. Part N: Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA (Volkman, J.K. ed.). Springer-Verlag, Berlin, pp. 295-321.
- Wakeham, S.G., Lee, C., Hedges, J.I., Hernes, P.J., Peterson, M.L., 1997a. Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 5363-5369.
- Wakeham, S.G., Hedges, J.I., Lee, C., Peterson, M.L., Hernes, P.J., 1997b. Compositions and transport of lipid biomarkers through the water column and surficial sediments of the equatorial Pacific Ocean. *Deep-Sea Research II* 44, 2131-2162.
- Wakeham, S.G., Peterson, M.L., Hedges, J.I., Lee, C., 2002. Lipid biomarker fluxes in the Arabian Sea: with a comparison to the Equatorial Pacific Ocean. *Deep-Sea Research II* 49, 2265-2301.
- Wasserman, J.C. 2000. Relatório de impacto ambiental da barra franca na Lagoa de Saquarema – RJ. Prefeitura Municipal de Saquarema. 77 p. Disponível pelo site: http://www.uff.br/remadsuff/BibVirtual/EIA_RIMA_Saquarema/PDFfiles/RIMASaqua/RIMASaqua01.PDF
- Wasserman, J.C., Alves, A.R., 2004. O holismo aplicado ao conhecimento ambiental. *Engevista* 6, 113-120.
- Webb, D. G., Montagna, P.A., 1993. Initial burial and subsequent degradation of sedimented phytoplankton: relative impact of macro- and meiobenthos. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 166, 151-163.
- Yunker, M.B., Belicka, L.L., Harvey, H.R., Macdonald, R.W., 2005. Tracing the inputs and fate of marine and terrigenous organic matter in Arctic Ocean sediments: a multivariate analysis of lipid biomarkers. *Deep-Sea Research II* 52, 3478-3508.
- Zimmerman, A.R., Canuel, E.A., 2000. A geochemical record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition. *Marine Chemistry* 69, 117-137.
- Zimmerman, A.R., Canuel, E.A., 2001. Bulk organic matter and lipid biomarker composition of Chesapeake Bay surficial sediments as indicators of environmental processes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 53, 319-341.
- Zink, K., Furtado, A.L.S., Casper, P., Schwark, L., 2004. Organic matter composition in the sediment of three Brazilian coastal lagoons: district of Macaé, Rio de Janeiro (Brazil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 76, 29-47.