



Julianna Maria de Almeida Martins

**Caracterização da matéria orgânica
particulada na transição Baía de Guanabara-
oceano costeiro usando marcadores
isotópicos e moleculares**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química da PUC-Rio como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Renato da Silva Carreira

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2017



Julianna Maria de Almeida Martins

**Caracterização da matéria orgânica
particulada na transição Baía de Guanabara-
oceano costeiro usando marcadores
isotópicos e moleculares**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Renato da Silva Carreira

Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Carlos German Massone

Departamento de Química - PUC-Rio

Profª Cássia de Oliveira Farias

UERJ

Prof. César de Castro Martins

UFPR

Prof. Marcelo Corrêa Bernardes

UFF

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 17 de fevereiro de 2017

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Julianna Maria de Almeida Martins

Graduada em Química, Bacharel (2009) e Mestre (2012) pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Ficha Catalográfica

Martins, Julianna Maria de Almeida

Caracterização da matéria orgânica particulada na transição Baía de Guanabara-oceano costeiro usando marcadores isotópicos e moleculares / Julianna Maria de Almeida Martins ; orientador: Renato da Silva Carreira. – 2017.

173 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2017.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Lipídios biomarcadores. 3. Material particulado em suspensão. 4. Composição isotópica. 5. Baía tropical. I. Carreira, Renato da Silva. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD:540

Agradecimentos

Ao meu orientador, Renato da Silva Carreira, pelo suporte e pelos conhecimentos transmitidos durante a realização deste trabalho.

À professora Elizabeth A. Canuel pela orientação e pelo espaço cedido durante o período em que fiquei no *Virginia Institute of Marine Science* (VIMS).

Ao CNPq, PUC-Rio e INCT Pro-Oceano pelos auxílios concedidos, fundamentais para a realização deste trabalho.

À minha mãe Fátima, e ao meu marido Ivair, pela compreensão, incentivo e paciência.

Aos Profs. Carlos German Massone, Cássia de Oliveira Farias, César de Castro Martins e Marcelo Corrêa Bernardes pelas contribuições neste trabalho e por formar a Comissão Examinadora.

À Michelle e demais membros da equipe da UERJ pela grande ajuda na primeira coleta do fundeio.

À equipe do Pato Rocco (Silvio).

Ao Prof. Alexandre Fernandes e à sua aluna Camila Guedes pelos dados fornecidos.

À Erin e Amanda pelo auxílio no laboratório durante a minha estadia no VIMS.

Ao pessoal do LabMAM, Lílian (grande ouvinte), Ricardo, Ivy, em especial ao Wellington que me ajudou com as injeções iniciais de esteróis e Carlos (Carlitos), que me ajudou demais com a metodologia de ácidos graxos.

Às estagiárias Taíssa (querida Pacheco), Carol e Giulia, por toda a ajuda no preparo das amostras.

Aos alunos e ex-alunos do LabMAM Letícia, Cris Mauad, Lê Luz, Milena, Thaís Ana Cecília, Luiza, Michel.

Aos amigos da Pós, especialmente Raquel, Camila e Letícia (“Guria”), pela ajuda, companheirismo, palavras de conforto e amizade.

Ao Sr. Vinícius Lionel, por sempre surgir com uma palavra de incentivo.

À Rachel por toda ajuda e incentivo.

A todos da secretaria do Departamento de Química por todo o auxílio e amizade.

Aos funcionários e ex-funcionários da PUC-Rio, em especial ao Ancelmo (saudades eternas), Norberto e Valdeto, que de alguma forma contribuíram com o desenrolar da minha vida acadêmica.

Aos amigos de fora da PUC-Rio, que sempre compreenderam as minhas ausências, me dando força quando necessário e fornecendo diversos momentos de alegria.

À Tia Lourdes (2ª vó) e à minha madrinha linda, por todo o incentivo e pela presença nos momentos mais importantes da minha vida.

Resumo

Martins, Julianna Maria de Almeida; Carreira, Renato da Silva. **Caracterização da matéria orgânica particulada na transição Baía de Guanabara-oceano costeiro usando marcadores isotópicos e moleculares.** Rio de Janeiro, 2017. 173p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A matéria orgânica particulada (MOP) em suspensão presente entre a Baía de Guanabara e o oceano costeiro foi caracterizada através de composição elementar (C e N), razões isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e marcadores moleculares (esteróis, *n*-álcoois e ácidos graxos) em dois períodos (verão e outono) ao longo de um transecto e de um fundeio de 25h. As assinaturas elementares (C/N = 5 a 23) e isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ = -27,7 a -16,2 ‰ e $\delta^{15}\text{N}$ = 2,4 a 11,2 ‰) foram típicas de predomínio de matéria orgânica planctônica. Ácidos graxos (totais de $12,08 \pm 7,78 \mu\text{g L}^{-1}$ no verão e $22,06 \pm 1,75 \mu\text{g L}^{-1}$ no outono para o transecto; e de $13,47 \pm 5,15 \mu\text{g L}^{-1}$ no verão e $15,84 \pm 3,61 \mu\text{g L}^{-1}$ no outono para o fundeio de 25h) ocorreram como compostos de cadeia curta, mono- e poli-insaturados. Concentrações totais de esteróis variaram de 0,04 a $7,32 \mu\text{g L}^{-1}$, com predominância de colesterol e fitoesteróis. *n*-álcoois foram um componente menos importante (0,01 a $5,67 \mu\text{g L}^{-1}$). A abordagem multiparâmetros revelou a contribuição predominante de fontes autóctonas de MOP, o que reflete a influência da Baía de Guanabara sobre processos ecológicos na zona de transição aqui considerada. A contribuição fecal sobre a MOP também foi identificada, mas sendo um componente menos significativo, possivelmente pela ‘diluição’ causada pelas fontes autóctonas ou pela degradação dos marcadores fecais. Além disso, a MOP de origem terrestre não é exportada da baía e, portanto, deve sofrer um processo de acúmulo nos sedimentos internos da baía. Isso suporta a necessidade de quantificar essa contribuição continental para melhor estabelecer o balanço de carbono na baía.

Palavras-chave

Lipídios biomarcadores; material particulado em suspensão; composição isotópica; baía tropical.

Abstract

Martins, Julianna Maria de Almeida; Carreira, Renato da Silva (Advisor). **Characterization of particulate organic matter in a Guanabara Bay-coastal ocean transition using isotopic and molecular markers.** Rio de Janeiro, 2017. 173p. DSc. Thesis- Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Suspended particulate organic matter (POM) present between Guanabara Bay and the coastal ocean was characterized by elemental composition (C and N), isotopic ratios ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) and molecular markers (sterols, *n*-alcohols and fatty acids) in two periods (summer and fall) along a transect and a fixed station. Elemental (C/N of 5 to 23) and isotopic ($\delta^{13}\text{C} = -27.7$ to -16.2 ‰ and $\delta^{15}\text{N} = 2.4$ to 11.2 ‰) signatures were typical for the predominance of planktonic organic matter. Fatty acids (totals of $12.08 \pm 7.78 \mu\text{g L}^{-1}$ in summer and $22.06 \pm 1.75 \mu\text{g L}^{-1}$ in the fall for the transect, and $13.47 \pm 5.15 \mu\text{g L}^{-1}$ in summer and $15.84 \pm 3.61 \mu\text{g L}^{-1}$ in the fall for the fixed station) were present as short-chain, mono- and poly-unsaturated compounds. Total sterol concentrations ranged from 0.04 to $7.32 \mu\text{g L}^{-1}$, with the predominance of cholesterol and phytosterols. *n*-alcohols were a minor component (0.01 to $5.67 \mu\text{g L}^{-1}$). The multi-proxy approach revealed an overwhelming contribution of autochthonous POM sources, reflecting the influence of the Guanabara Bay outflow on ecological processes in the transition zone considered herein. Fecal contribution to POM was also identified, albeit as a less significant component, possibly due to ‘dilution’ caused by autochthonous sources or degradation of fecal markers. Moreover, the terrestrially-derived POM was not exported from the bay and, therefore, must experience an accumulation process in the inner bay sediments. This supports the need to quantify such continental contribution to better establish the carbon balance in the bay.

Keywords

Lipid biomarkers; suspended particulate matter; isotopic composition; tropical bay.

Sumário

1	Introdução	22
2	Justificativas, Hipóteses e Objetivos	26
3	Fundamentação Teórica	28
3.1.	Origem, composição e caracterização da matéria orgânica	28
3.2.	O ciclo do carbono no ambiente costeiro	31
3.3.	Composição elementar	36
3.4.	Composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$)	38
3.5.	Marcadores moleculares: lipídios	40
3.5.1.	Esteróis	42
3.5.2.	Álcoois graxos	47
3.5.3.	Ácidos graxos	50
4	Área de Estudo	55
5	Materiais e métodos	57
5.1.	Amostragens	57
5.2.	Materiais utilizados	61
5.3.	Descontaminação do material	63
5.4.	Testes metodológicos	64
5.5.	Determinação da composição elementar (COT e NT) e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) da matéria orgânica	66
5.6.	Determinação dos marcadores moleculares	67
5.6.1.	Extração, saponificação e purificação de extratos brutos	69
5.6.2.	Processamento da fração neutra (SAP-N)	72
5.6.3.	Processamento da fração ácida (SAP-A)	75
6	Resultados e Discussão	77
6.1.	Resultados	77
6.1.1.	Temperatura da água e perfis de salinidade	77

6.1.2. Propriedades do <i>bulk</i> das partículas em suspensão e matéria orgânica	78
6.1.3. Composição e distribuição de lipídios biomarcadores	81
6.2. Discussão	84
6.2.1. Tipos de águas na região estudada	84
6.2.2. Propriedades geoquímicas do <i>bulk</i> no carbono orgânico particulado	86
6.2.3. Caracterização da matéria orgânica em suspensão usando lipídios biomarcadores	87
6.2.4. Contribuição de MO derivada de esgoto	91
6.3. Resultados	92
6.3.1. Temperatura da água e perfis de salinidade	92
6.3.2. Determinação das correntes	93
6.3.3. Propriedades do <i>bulk</i> das partículas em suspensão e matéria orgânica	95
6.3.4. Composição e distribuição de lipídios biomarcadores	99
6.3.5. Determinação da razão de fluxo da MOP	103
6.4. Discussão	104
6.4.1. Caracterização das massas d'águas no local do fundeio	104
6.4.2. Propriedades geoquímicas do <i>bulk</i> no carbono orgânico particulado	106
6.4.3. Caracterização da matéria orgânica em suspensão usando lipídios biomarcadores	108
6.4.4. Contribuições de MO derivadas de esgoto	114
7 Conclusões	115
8 Referências bibliográficas	117
9 Anexos	139
9.1. Tabelas referentes ao transecto realizado na Baía de Guanabara	139
9.1.1. Concentrações dos lipídios biomarcadores	139
9.2. Tabelas referentes ao fundeio de 25h realizado na Baía de	

Guanabara	141
9.2.1. Concentrações dos lipídios biomarcadores	141
9.3. Alguns cromatogramas das amostras	151
9.3.1. Transecto realizado na Baía de Guanabara	151
9.3.2. Fundeio de 25h realizado na Baía de Guanabara	155
9.4. Espectro de massas dos lipídios identificados	160
9.5. Espectros de massas dos padrões utilizados: sub-rogados e internos	172

Lista de abreviaturas

- 26 $\Delta^{5,22}$ – 24-norcolesta-5,22-dien-3 β -ol
27 Δ^0 – 5 α -colestano-3 β -ol, colestanol
27 $\Delta^{0,5b}$ – 5 β -colestano-3 β -ol, coprostanol
27 Δ^5 – colest-5-en-3 β -ol, colesterol
27 $\Delta^{5,22}$ – colest-5,22-dien-3 β -ol, diidrocolesterol
28 Δ^0 – 24-metil-5 α -colestano-3 β -ol, campestanol
28 Δ^5 – 24-metilcolest-5-en-3 β -ol, campesterol
28 $\Delta^{5,22}$ – 24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol, brassicasterol
28 $\Delta^{5,24(28)}$ – 24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol, metilenocolesterol
29 Δ^0 – 24-etil-5 α -colestano-3 β -ol, sitostanol
29 Δ^5 – 24-etilcolest-5-en-3 β -ol, sitosterol
29 $\Delta^{5,22}$ – 24-etilcolesta-5,22-dien-3 β -ol, estigmasterol
30 Δ^{22} – 4 α -23,24-trimetil-5 α -colest-22(E)-en-3 β -ol, dinosterol
AC – Água Costeira
ACAS – Águas Centrais do Atlântico Sul
AT – Águas Tropicais
BG – Baía de Guanabara
C – Carbono
C1 – Primeira campanha do fundeio realizado na Baía de Guanabara
C2 – Segunda campanha do fundeio realizado na Baía de Guanabara
CI – Carbono inorgânico
CID – Carbono inorgânico dissolvido
CO – Carbono orgânico
COD – Carbono orgânico dissolvido
COP – Carbono orgânico particulado
CTD - *Conductivity, Temperature and Depth*
GC/FID – Cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama
GC/MS – Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas

GDGT – Glicerol dialquil glicerol tetraéteres (*Glycerol dialkyl glycerol tetraethers*)

LCFA – Ácidos graxos de cadeia longa (*Long chain fatty acids*)

LCOH – *n*-álcoois de cadeia longa (*Long chain alchools*)

MO – Matéria orgânica

MOD – Matéria orgânica dissolvida

MOP – Matéria orgânica particulada

MPS – material particulado em suspensão

MRC – Material de referência certificado

MUFA – Ácidos graxos mono-insaturados (*Monounsaturated fatty acids*)

N – Nitrogênio

NT – Nitrogênio total

PLFA – *Phospholipids fatty acids*

PP – Produção primária

PUFA – Ácidos graxos poli-insaturados (*Poliunsaturated fatty acids*)

S – Salinidade

SAP-A – Fração ácida

SAP-N – Fração neutra

SCFA – Ácidos graxos de cadeia curta (*Short chain fatty acids*)

SCOH – *n*-álcoois de cadeia curta (*Short chain alchools*)

T – Temperatura

T-S – Temperatura vs salinidade

VIMS – *Virginia Institute of Marine Science*

Lista de figuras

Figura 1. Material encontrado na matéria orgânica dissolvida e particulada nos oceanos. Fonte: adaptado de Bianchi e Canuel (2011).	29
Figura 2. Fluxos de CO e CI em ecossistemas estuarinos, marismas e plataformas continentais do oceano costeiro. As unidades são em Pg C ano ⁻¹ (1 Pg = 10 ¹⁵ g). Abreviações: PPB, produção primária bruta; CO, carbono orgânico; CI, carbono inorgânico. Fonte: adaptado de Bauer <i>et al.</i> (2013).	34
Figura 3. Estrutura do perhidro-1,2-ciclopentafenantreno. Fonte: adaptado de Volkman (2006).	42
Figura 4. Estrutura de um esterol. Fonte: adaptado de Volkman (2006).	43
Figura 5. Estruturas de alguns esteróis envolvidos no presente estudo. Fonte: adaptado de Ribeiro (2008).	45
Figura 6. Estrutura do fitol quando está associado à molécula de clorofila <i>a</i> ou <i>b</i> . Fonte: adaptado de Bianchi e Canuel (2011).	48
Figura 7. A notação “Δ” é usada para numerar os ácidos graxos de C1, ou carboxila (COOH), extremidade da cadeia de carbono, enquanto a notação ω é usada para numerar a partir do final da molécula alifática. Fonte: Bianchi e Canuel (2011).	50
Figura 8. Estrutura mais complexa de um ácido graxo, um triglicerídeo (a) e de alguns dos ácidos graxos mais comuns na natureza (b). Fonte: adaptado de Bianchi (2007).	53
Figura 9. Mapa da Baía de Guanabara, mostrando alguns de seus municípios.	56
Figura 10. Estações (1-6) de amostragens de MPS na Baía de Guanabara.	58
Figura 11. Localização do ponto de fundeio para as coletas contínuas realizadas em abril/2014 e janeiro/2015.	60
Figura 12. Fluxograma do método analítico empregado para as amostras obtidas no transecto realizado na Baía de Guanabara.	68

Figura 13. Fluxograma dos procedimentos empregados nas amostras obtidas no fundeio realizado na Baía de Guanabara.	69
Figura 14. Extratos das amostras do transecto de janeiro/2014.	70
Figura 15. Colunas de vidro utilizadas no trabalho	73
Figura 16. Temperatura e salinidade verticais durante as amostragens de janeiro/2014 e maio/2014.	78
Figura 17. Correlação entre COP e NT em (a) janeiro/2014 e (b) maio/2014 considerando amostras coletadas na superfície = 1 m, meia água = 5 m e perto do fundo.	80
Figura 18. Diagramas de temperatura-salinidade das águas coletadas em (a) janeiro/2014 e (b) maio/2014 em seis estações do transecto ao longo da transição Baía de Guanabara-oceano costeiro. Os dados das estações 5 e 6 estão em destaque. Dois tipos de massas d'água estão marcadas por linhas pontilhadas: AC – Águas costeiras e ACAS – Águas Centrais do Atlântico Sul.	85
Figura 19. Gráficos dos resultados de C/N e $\delta^{13}\text{C}$ (a, b) e $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ (c, d) de janeiro e maio/2014.	87
Figura 20. Agrupamento de lipídios de acordo com as fontes da matéria orgânica particulada (bactéria, produção primária, zooplâncton e terrestre/fluviál) em (a) porcentagem e (b) concentrações normalizadas.	90
Figura 21. Gráfico de intensidade e direção de correntes para a amostragem de abril/2014, para as três profundidades amostradas.	94
Figura 22. Gráfico de intensidade e direção de correntes para a amostragem janeiro/2015, para as três profundidades amostradas.	95
Figura 23. Gráfico de variação da maré (linha azul) para (a) amostragem de abril/2014 e (b) amostragem de janeiro/2015. Os períodos de coleta em cada amostragem estão marcados na figura (1-8 em abril/2014 e 1-6 em janeiro/2015).	93
Figura 24. Correlação entre COP e NT em (a) abril/2014 e (b) janeiro/2015 considerando amostras coletadas em 1 m, 5 m e perto do fundo.	98
Figura 25. Diagramas de temperatura-salinidade das águas	

coletadas em (a) abril/2014 e (b) janeiro/2015 em um ponto fixo na desembocadura da Baía de Guanabara.	105
Figura 26. Gráficos dos resultados de C/N e $\delta^{13}\text{C}$ (a, b) e $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ (c) das amostragens de abril/2014 e janeiro/2015 em um ponto fixo na desembocadura da Baía de Guanabara.	107
Figura 27. Distribuição dos lipídios, em concentração absoluta ($\mu\text{g L}^{-1}$) segundo agrupamento pelo tipo de matéria orgânica (bacteriana, produção primária, zooplâncton e terrestre) na campanha de (a) abril/2014 e (b) janeiro/2015. Resultados de acordo com a profundidade (s = superfície; m = meia água; f = fundo) e para cada um dos períodos de coleta realizados no fundeio.	112
Figura 28. Distribuição dos lipídios, em concentração normalizada para carbono orgânico ($\mu\text{g mgC}^{-1}$) segundo agrupamento pelo tipo de matéria orgânica (bacteriana, produção primária, zooplânctos e terrestre) na campanha de (a) abril/2014 e (b) janeiro/2015. Resultados de acordo com a profundidade (s = superfície; m = meia água; f = fundo) e para cada um dos seis períodos de coleta realizados no fundeio.	113
Figura 29. Cromatograma de GC/FID dos ácidos graxos referente a amostra E1 da amostragem de janeiro/2014.	151
Figura 30. Cromatograma de GC/FID dos ácidos graxos referente a amostra E4 da amostragem de janeiro/2014.	152
Figura 31. Cromatograma de GC/FID dos ácidos graxos referente a amostra E2 da amostragem de maio/2014.	152
Figura 32. Cromatograma de CG-EM dos <i>n</i> -álcoois e esteróis referente a amostra E1 da amostragem de janeiro/2014.	153
Figura 33. Cromatograma de CG-EM dos <i>n</i> -álcoois e esteróis referente a amostra E4 da amostragem de janeiro/2014.	153
Figura 34. Cromatograma de CG-EM dos <i>n</i> -álcoois e esteróis referente a amostra E3 da amostragem de maio/2014.	154
Figura 35. Cromatograma de CG-EM dos <i>n</i> -álcoois e esteróis referente a amostra E4 da amostragem de maio/2014.	154
Figura 36. Cromatograma de GC/FID dos ácidos graxos referente a	

amostra C1-01 da amostragem de abril/2014.	155
Figura 37. Cromatograma de GC/FID dos ácidos graxos referente a amostra C1-02 da amostragem de abril/2014.	156
Figura 38. Cromatograma de GC/FID dos ácidos graxos referente a amostra C1-03 da amostragem de abril/2014.	156
Figura 39. Cromatograma de GC/FID dos PLFAs para a amostra C1-01 da amostragem de abril/2014.	157
Figura 40. Cromatograma de GC/FID dos PLFAs para a amostra C1-02 da amostragem de abril/2014.	157
Figura 41. Cromatograma de GC/FID dos PLFAs para a amostra C1-03 da amostragem de abril/2014.	158
Figura 42. Cromatograma de CG-EM dos <i>n</i> -álcoois e esteróis referente a amostra C1-01 da amostragem de abril/2014.	158
Figura 43. Cromatograma de CG-EM dos <i>n</i> -álcoois e esteróis referente a amostra C1-02 da amostragem de abril/2014.	159
Figura 44. Cromatograma de CG-EM dos <i>n</i> -álcoois e esteróis referente a amostra C1-03 da amostragem de abril/2014.	159
Figura 45. Espectro de massas do <i>n</i> -álcool C ₁₄ OH, TR: 8,80.	160
Figura 46. Espectro de massas do <i>n</i> -álcool C ₁₆ OH, TR: 9,95.	160
Figura 47. Espectro de massas do <i>n</i> -álcool C ₁₈ OH, TR: 11,65.	161
Figura 48. Espectro de massas do fitol, TR: 11,84.	161
Figura 49. Espectro de massas do <i>n</i> -álcool C ₂₀ OH, TR: 14,15.	162
Figura 50. Espectro de massas do <i>n</i> -álcool C ₂₂ OH, TR: 17,65.	162
Figura 51. Espectro de massas do <i>n</i> -álcool C ₂₄ OH, TR: 22,17.	163
Figura 52. Espectro de massas do <i>n</i> -álcool C ₂₆ OH, TR: 27,20.	163
Figura 53. Espectro de massas do <i>n</i> -álcool C ₂₈ OH, TR: 32,72.	164
Figura 54. Espectro de massas do <i>n</i> -álcool C ₃₀ OH, TR: 38,14.	164
Figura 55. Espectro de massas do <i>n</i> -álcool C ₃₂ OH, TR: 41,79.	165
Figura 56. Espectro de massas do 24-norcolesta-5,22-dien-3β-ol (26Δ ^{5,22}), TR: 26,91.	165
Figura 57. Espectro de massas do coprostanol (27Δ ^{0,5b}), TR: 29,19.	166
Figura 58. Espectro de massas do colesterol (27Δ ⁵), TR: 30,60.	166
Figura 59. Espectro de massas do diidrocolesterol (27Δ ^{5,22}), TR:	

30,47.	167
Figura 60. Espectro de massas do colestanol ($27\Delta^0$), TR: 31,85.	167
Figura 61. Espectro de massas do campesterol ($28\Delta^5$), TR: 34,39.	168
Figura 62. Espectro de massas do brassicasterol ($28\Delta^{5,22}$), TR: 32,72.	168
Figura 63. Espectro de massas do metilcolesterol ($28\Delta^{5,24(28)}$), TR: 34,16.	169
Figura 64. Espectro de massas do sitosterol ($29\Delta^5$), TR: 36,73.	169
Figura 65. Espectro de massas do estigmasterol ($29\Delta^{5,22}$), TR: 35,09.	170
Figura 66. Espectro de massas do sitostanol ($29\Delta^0$), TR: 31,02.	170
Figura 67. Espectro de massas do dinosterol ($30\Delta^{22}$), TR: 37,30.	171
Figura 68. Espectro de massas do coprostanona, TR: 30,70.	171
Figura 69. Espectro de massas do <i>n</i> -álcool $C_{19}OH$, TR: 12,77.	172
Figura 70. Espectro de massas do androstanol, TR: 14,02.	172
Figura 71. Espectro de massas do colestano, TR: 23,90.	173

Lista de tabelas

Tabela 1. Razão C/N molar de algumas fontes marinhas e terrestres de MO, juntamente com as respectivas referências bibliográficas.	37
Tabela 2. Nomenclatura IUPAC, abreviações, nome usual e informações ambientais de alguns esteróis encontrados na literatura, juntamente com as respectivas referências bibliográficas.	46
Tabela 3. Nomenclatura IUPAC, abreviações, nome usual e informações ambientais dos <i>n</i> -álcoois a serem estudados, juntamente com as respectivas referências bibliográficas.	49
Tabela 4. Classes, abreviações e informações ambientais dos ácidos graxos a serem estudados, juntamente com as respectivas referências bibliográficas.	54
Tabela 5. Dados pluviométricos referentes a uma semana antecedente a cada amostragem e ao dia de cada amostragem para o transecto na BG.	58
Tabela 6. Dados pluviométricos referentes a uma semana antecedente a cada amostragem e aos dias de cada amostragem para o fundeio na BG.	60
Tabela 7. Condições cromatográficas estabelecidas na determinação dos esteróis/ <i>n</i> -álcoois utilizando GC/MS no LabMAM.	74
Tabela 8. Condições cromatográficas estabelecidas na determinação dos esteróis/ <i>n</i> -álcoois utilizando GC/MS no VIMS.	74
Tabela 9. Condições cromatográficas estabelecidas na determinação dos ácidos graxos e PLFAs utilizando GC/FID no LabMAM.	76
Tabela 10. Condições cromatográficas estabelecidas na determinação dos ácidos graxos e PLFAs utilizando GC/FID no VIMS.	76
Tabela 11. Matéria particulada em suspensão (MPS), carbono	

orgânico particulado (COP; mg L⁻¹ e % de MPS), nitrogênio total (NT), razão molar C/N e composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) da matéria orgânica particulada no transecto da Baía de Guanabara na campanha de janeiro/2014. 79

Tabela 12. Matéria particulada em suspensão (MPS), carbono orgânico particulado (COP; mg L⁻¹ e % de MPS), nitrogênio total (NT), razão molar C/N e composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) da matéria orgânica particulada no transecto da Baía de Guanabara na campanha de maio/2014. 80

Tabela 13. Lipídios biomarcadores (ácidos graxos, *n*-álcoois e esteróis) no material orgânico em suspensão nas duas amostragens (janeiro e maio de 2014) no transecto na Baía de Guanabara. 83

Tabela 14. Evento, horário e profundidade de amostragem; teor de lipídios extraídos (TLE), matéria particulada em suspensão (MPS), carbono orgânico particulado (COP; mg L⁻¹ e % de MPS), nitrogênio total (NT), razão molar C/N e composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) da matéria orgânica particulada no ponto fixo na Baía de Guanabara em abril/2014. 97

Tabela 15. Evento, horário e profundidade de amostragem; teor de lipídios extraídos (TLE), matéria particulada em suspensão (MPS), carbono orgânico particulado (COP; mg L⁻¹ e % de MPS), nitrogênio total (NT), razão molar C/N e composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) da matéria orgânica particulada no ponto fixo na Baía de Guanabara em janeiro/2015. 98

Tabela 16. Lipídios biomarcadores (ácidos graxos, PLFA, *n*-álcoois e esteróis) no material orgânico em suspensão nas duas amostragens (abril/2014 e janeiro/2015) no fundeio na Baía de Guanabara. 102

Tabela 17. Razão de fluxo para o material particulado em suspensão (MPS) e para o carbono orgânico particulado (COP), em g dia⁻¹, referentes às campanhas de abril/2014 e janeiro/2015 (C1 e C2, respectivamente). Os valores negativos representam o

transporte da BG em direção à plataforma continental.	103
Tabela 18. Distribuição dos <i>n</i> -álcoois individuais nas partículas em suspensão nas duas amostragens. Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.	139
Tabela 19. Distribuição dos ácidos graxos individuais nas partículas em suspensão nas duas amostragens. Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.	140
Tabela 20. Distribuição dos ácidos graxos individuais nas partículas em suspensão na amostragem de abril/2014 Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.	141
Tabela 21. Distribuição dos ácidos graxos individuais nas partículas em suspensão na amostragem de janeiro/2015 Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.	143
Tabela 22. Distribuição dos PLFA individuais nas partículas em suspensão na amostragem de abril/2014 Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.	144
Tabela 23. Distribuição dos PLFA individuais nas partículas em suspensão na amostragem de janeiro/2015 Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.	146
Tabela 24. Distribuição individual de <i>n</i> -álcool nas partículas em suspensão na amostragem de abril/2014. Valor em $\mu\text{g L}^{-1}$.	147
Tabela 25. Distribuição individual de <i>n</i> -álcool nas partículas em suspensão na amostragem de janeiro/2015. Valor em $\mu\text{g L}^{-1}$.	148
Tabela 26. Distribuição individual de esteróis nas partículas em suspensão na amostragem de abril/2014. Valor em $\mu\text{g L}^{-1}$.	149
Tabela 27. Distribuição individual de esteróis nas partículas em suspensão na amostragem de janeiro/2015. Valor em $\mu\text{g L}^{-1}$.	150

“If we knew what we were doing,
it wouldn’t be called research”
Albert Einstein

1

Introdução

Os estuários ocupam uma posição única entre o ambiente terrestre e o oceano no que diz respeito à troca de materiais e ao processamento biogeoquímico da matéria orgânica (MO), sendo esse ambiente de suma importância para o ciclo global de carbono (C) (Bauer *et al.*, 2013; Bianchi e Canuel, 2011; Mannino e Harvey, 1999). Estuários são definidos em Hobbie (2000) como “corpos de água semifechados, situados na interface entre o ambiente terrestre e o oceano, cujas águas marinhas encontram-se diluídas pela afluência das águas doces”. Esses ecossistemas são complexos e dinâmicos, sendo caracterizados pela sua alta produtividade primária e alta diversidade biológica (Bianchi, 2007).

Os ecossistemas costeiros sofrem alterações adversas devido às mudanças climáticas, ao crescimento populacional e, à contaminação por substâncias derivadas de efluentes domésticos e industriais, entre outros fatores (Canuel *et al.*, 2012; Carreira *et al.*, 2004). Esses processos têm motivado pesquisadores a procurar métodos para auxiliar na caracterização dos sistemas aquáticos no oceano costeiro. Nesse contexto, a geoquímica orgânica marinha envolve o estudo da origem, transporte, alteração e destino final de compostos orgânicos, naturais e antropogênicos, em ambientes aquáticos, e tem-se revelado uma importante ferramenta para a compreensão do ciclo do carbono nesses sistemas (Bianchi e Canuel, 2011).

A produção natural de MO é um processo altamente especializado e dependente do tipo de organismo considerado (vegetal ou animal, marinho ou terrestre) e das condições ambientais externas, tais como luz, disponibilidade de nutrientes ou salinidade, entre outros (Killops e Killops, 1993). Já os compostos orgânicos de origem antrópica englobam tanto a MO presente em esgotos domésticos como alguns contaminantes específicos, tais como hidrocarbonetos e compostos organoclorados (Bianchi e Canuel, 2011).

Diversas são as ferramentas analíticas capazes de auxiliar na compreensão dos processos biogeoquímicos atuantes no ambiente costeiro. A caracterização e quantificação do fluxo de materiais orgânicos podem ser realizadas através de indicadores moleculares (lipídios, carboidratos, entre

outros), isotópicos ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, δD) e moleculares (razão molar C/N). A escolha apropriada desses indicadores permite avaliar processos que ocorrem no presente e em escalas temporais da ordem de décadas a milhares de anos. Por exemplo, compostos individuais na classe de lipídios (esteróis, ácidos graxos, *n*-álcoois, entre outros), aminoácidos e carboidratos, indicam as proporções relativas entre a MO de origem autóctona e alóctona, assim como o nível de degradação da MO (Bianchi, 2007; Bianchi e Canuel, 2011). Já as alquenonas e os gliceróis dialquil glicerol tetraéteres (GDGT) são indicadores de paleotemperaturas na coluna d'água, dessa forma, auxiliam na reconstrução do paleoclima de uma dada região (Eglinton e Eglinton, 2008; Loomis *et al.*, 2012; Nakanishi *et al.*, 2012; Schouten *et al.*, 2013).

Os marcadores moleculares ou biomarcadores são moléculas cuja composição, ou os seus produtos de decomposição, podem ser atribuídos a uma origem específica (Bianchi e Canuel, 2011; Volkman, 2006). Na geoquímica orgânica, lipídios englobam todos os compostos que são extraídos por solvente orgânicos, e assim envolvem uma enorme gama de compostos orgânicos. Os lipídios biomarcadores são utilizados extensivamente como traçadores da MO devido à sua abundância, boa especificidade em relação à fonte e resistência à degradação bacteriana em comparação com outras moléculas mais específicas (Bianchi e Canuel, 2011).

Diferentes classes de lipídios como os hidrocarbonetos (Carreira *et al.*, 2011c; Tolosa *et al.*, 2013; Wakeham e McNichol, 2014), ácidos graxos (Close *et al.*, 2014; Petrisic e Ogrinc, 2013; Rampen *et al.*, 2010), esteróis (Biache e Philp, 2013; Campos *et al.*, 2012; Rampen *et al.*, 2010), *n*-álcoois (Bayona *et al.*, 1989; Tolosa *et al.*, 2003) e muitos outros, tem sido usados extensivamente como marcadores moleculares para avaliar as entradas de MO de origem natural e antropogênica nos ambientes costeiros mundiais. Já no Brasil, a geoquímica da MO tem sido estudada em sistemas aquáticos como estuários (Grilo *et al.*, 2013; Martins *et al.*, 2010; Martins *et al.*, 2011), lagoas (Carreira *et al.*, 2011a; Carreira *et al.*, 2010; Martins *et al.*, 2007; Passos *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2012), manguezais (Mater *et al.*, 2004), baías (Mauad *et al.*, 2013; Neto *et al.*, 2013; Richard *et al.*, 2014), plataforma continental (Carreira *et al.*, 2012; Carreira *et al.*, 2015; Kalas *et al.*, 2009; Neto *et al.*, 1986), entre outros. As técnicas mais utilizadas para o estudo dos lipídios biomarcadores são a cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama (GC/FID) e a cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC/MS).

A composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) da MO total e a razão molar entre carbono e nitrogênio (C/N), são tradicionalmente utilizadas para identificar fontes de MO (Fichez *et al.*, 1993; Kalas *et al.*, 2009; Maksymowska *et al.*, 2000; Mead e Goni, 2006; Shi *et al.*, 2001; Yamamoto *et al.*, 2010), o que é essencial na compreensão do ciclo do C nos estuários. A análise dos isótopos estáveis de compostos-específicos da classe dos lipídios é uma técnica mais recente, que melhora a resolução sobre a origem da MO (Chikaraishi e Naraoka, 2006; Chikaraishi *et al.*, 2005; Lichtfouse, 2000; Suzuki *et al.*, 2005).

A Baía de Guanabara (BG) é um estuário situado no coração da segunda maior área urbana no Brasil, na região metropolitana do Rio de Janeiro. Essa baía apresenta níveis elevados de eutrofização, devido ao aporte de esgotos domésticos, e também recebe grande quantidade de contaminantes orgânicos por via fluvial e atmosférica (Carreira *et al.*, 2004; Fonseca *et al.*, 2013). Desta forma, a BG é um sistema relevante para se estudar o efeito das ações antrópicas sobre o ciclo da MO em ambientes tropicais. Estudos individuais conduzidos na Baía mostraram um aumento na contaminação das águas e sedimentos por metais tóxicos (Neto *et al.*, 2013), hidrocarbonetos (Mauad *et al.*, 2013), esgoto (Carreira *et al.*, 2001; Carreira *et al.*, 2004) assim como mudanças nas comunidades pelágicas e bênticas (Guenther *et al.*, 2012; Guenther *et al.*, 2008) desde a metade do século passado.

Neste trabalho foram estudadas a geoquímica da MO no material particulado em suspensão (MPS) na BG, em dois tipos de amostragem, sendo que cada uma com duas campanhas. As amostragens foram realizadas em um transecto ao longo da saída da Baía, englobando 6 pontos amostrais; e em um ponto fixo na entrada da Baía, com duração de 25h. Foram utilizados indicadores geoquímicos orgânicos para auxiliar na compreensão dos processos biogeoquímicos atuantes na região, tais como, composição elementar e isotópica da MO particulada e de quatro classes de lipídios como marcadores moleculares (*n*-álcoois, esteróis, ácidos graxos e fosfolipídios de ácidos graxos).

A amostragem do fundeio realizada na Baía de Guanabara para o trabalho desenvolvido para a presente Tese de Doutorado constitui parte do Projeto INCT em Ciências do Mar – estudos dos Processos Oceanográficos Integrados da Plataforma ao Talude (INCT-PRO-OCEANO). O INCT-PRO-OCEANO tem o propósito de contribuir para a compreensão dos processos oceanográficos da Plataforma, Margem Continental e Talude da costa brasileira. O projeto busca identificar de forma integrada os principais processos oceanográficos – físicos, químicos, biológicos e geológicos – que são responsáveis pela estruturação e

funcionamento dos ecossistemas em questão. Desta forma, o projeto busca identificar e quantificar os fluxos e as trocas de propriedades entre diferentes compartimentos do sistema; e identificar a influência das mudanças globais induzidas por fatores naturais e antrópicos e seus impactos para a sociedade.

A presente tese contém 9 capítulos, apresentando a seguinte estrutura: no primeiro capítulo se encontra uma breve introdução, abordando o ambiente costeiro, principais técnicas utilizadas para a caracterização da MO, uma breve descrição dos objetivos e o projeto ao qual o presente trabalho se encontra inserido. No segundo capítulo são apresentadas as motivações e a hipótese que levaram ao estudo e os objetivos. O terceiro capítulo apresenta uma breve fundamentação teórica sobre os principais temas abordados no presente trabalho. O quarto capítulo apresenta uma breve descrição da área de estudo. O quinto capítulo descreve detalhadamente todo o procedimento metodológico para as amostragens realizadas. O sexto capítulo, apresenta os resultados e discussão, que se encontram divididos em duas partes, sendo a primeira abordando o transecto realizado na BG e a segunda parte abordando o fundeio de 25h realizada na BG. O sétimo capítulo apresenta uma conclusão englobando todo o estudo aqui realizado. As referências bibliográficas se encontram no oitavo capítulo, e os anexos no nono capítulo.

2

Justificativas, Hipóteses e Objetivos

A Baía de Guanabara é um ambiente aquático costeiro extremamente afetado pela ação antrópica, sua borda e arredores são fortemente urbanizados, e recebe entradas de esgoto doméstico e industrial, além de resíduos de culturas agrícolas de seu cinturão verde (Soares-Gomes *et al.*, 2016). Apesar da enorme carga de contaminantes e de seus potenciais impactos, a baía sustenta importantes pescarias regionais e ainda mantém 40% da silvicultura original de mangue (Soares-Gomes *et al.*, 2016).

Ainda não se sabe exatamente como a BG, sendo um ambiente altamente eutrofizado, influencia na matéria orgânica que é exportada para o oceano costeiro, sendo essa uma das grandes lacunas de conhecimento sobre esse sistema ambiental. O estudo das fontes de MO particulada em estuários é essencial na compreensão do ciclo do carbono. Uma primeira abordagem foi realizada por Carreira (2000), onde foi conduzida a caracterização da origem do material orgânico ao longo de perfis sedimentares da BG utilizando esteróis e ferramentas isotópicas e elementares. Outro estudo, realizado por Kalas *et al.* (2009) analisou o material particulado em suspensão, em estações na BG e em rios adjacentes, utilizando esteróis e ferramentas isotópicas e elementares. Outros estudos relevantes avaliaram a taxa metabólica bacteriana e a dinâmica de diversos compartimentos do plâncton em um ponto fixo a entrada da BG (Guenther *et al.*, 2012; Guenther *et al.*, 2008).

A hipótese aqui levantada é que, sistemas costeiros podem influenciar significativamente a plataforma externa pela exportação de materiais de origem autóctone, em relação à produção primária (PP) e de origem alóctone, com relação aos materiais terrestre/fluvial e também de origem antrópica. A BG apresenta elevados índices de eutrofização, devido à grande influência antrópica, pois recebe, além de alto aporte de esgotos domésticos, uma alta carga de contaminantes orgânicos que entram no sistema por via fluvial e atmosférica. Dessa forma, a BG pode ser utilizada como um sistema modelo para avaliação do potencial de impacto de ecossistemas costeiros alterados sobre a área marinha.

O objetivo da presente tese é realizar uma investigação detalhada dos processos relacionados com a origem, o transporte e com o fluxo de matéria orgânica particulada em suspensão que é exportada da BG para o oceano costeiro adjacente, de forma a dar subsídios para a compreensão do papel da baía como exportadora de matéria orgânica. A verificação da hipótese foi realizada através da determinação de diversos biomarcadores pertencentes a classe dos lipídios como esteróis, *n*-álcoois, ácidos graxos e, pela primeira vez, fosfolipídios de ácidos graxos (PLFA). Estes compostos foram utilizados para caracterizar tanto o aporte de MO alóctona como de MO autóctona, bem como a contribuição de MO de origem fecal, através do marcador fecal coprostanol, do ecossistema aquático na zona de transição continente-oceano.

Os objetivos específicos são:

- Identificar a contribuição de matéria orgânica de origens natural e antrópica, através da composição elementar (razão C/N), isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e molecular (lipídios) no material particulado em suspensão.
- Quantificar os compostos identificados na fração neutra (esteróis e *n*-álcoois) através de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS).
- Quantificar os compostos identificados na fração ácida e fração ácida polar (ácidos graxos e PLFA, respectivamente) através de cromatografia em fase gasosa com detector por ionização de chama (GC/FID).
- Calcular a razão de fluxo da matéria orgânica particulada.

3

Fundamentação Teórica

3.1.

Origem, composição e caracterização da matéria orgânica

A matéria orgânica é composta por uma mistura de compostos encontrados nos tecidos e detritos de organismos marinhos. Os principais elementos químicos encontrados na MO são C, H, N, O, S e P, possuindo ainda, em menores quantidades, os elementos Na, K, Ca, Mg, Si, F, Cl, Br, I, e certos elementos de transição, tais como o Fe, Cu, Co, Mo, Mn, Zn, Cr e V (SUMMONS, 1993). Tais elementos são componentes essenciais na estruturação dos tecidos dos organismos marinhos sendo também encontrados nos oceanos, nas rochas e na atmosfera. A MO possui concentração bastante variável no ambiente aquático, quando presente nos sedimentos, geralmente decrescente da plataforma continental para a bacia oceânica (Calvert, 1987; Peters *et al.*, 2005). A MO fornece importantes informações a respeito dos processos bióticos e abióticos predominantes no meio ambiente.

Em ambientes aquáticos, a MO é originada via produção autóctona ou alóctona. A MO autóctone, cuja fonte é de origem natural, é caracterizada principalmente pela produtividade primária, pela excreção e decomposição de plâncton e bactérias aquáticas. Já a alóctone, cuja fonte pode ser de origem natural ou antrópica, refere-se à decomposição de plantas terrestres e de microrganismos, incluindo material lixiviado dos solos e aportados nos sistemas aquáticos (Hobbie, 2000). A MO alóctone é formada pela degradação de lignina, carboidratos e proteínas, os quais levam à formação de compostos aromáticos e, em menor quantidade, de compostos alifáticos (Rocha *et al.*, 2004).

A MO compreende duas principais frações que são a matéria orgânica dissolvida (MOD) e a matéria orgânica particulada (MOP). Essas frações são geralmente mensuradas na forma de carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono orgânico particulado (COP) (Fig. 1). É considerado como COP todo o material retido por filtro de porosidade 0,2 a 1,0 μm de diâmetro (Harvey, 2006). A maior fonte de carbono orgânico (CO) nos sistemas marinhos se dá através da PP fotossintética do fitoplâncton nas águas superficiais (Wakeham e Lee, 1993)

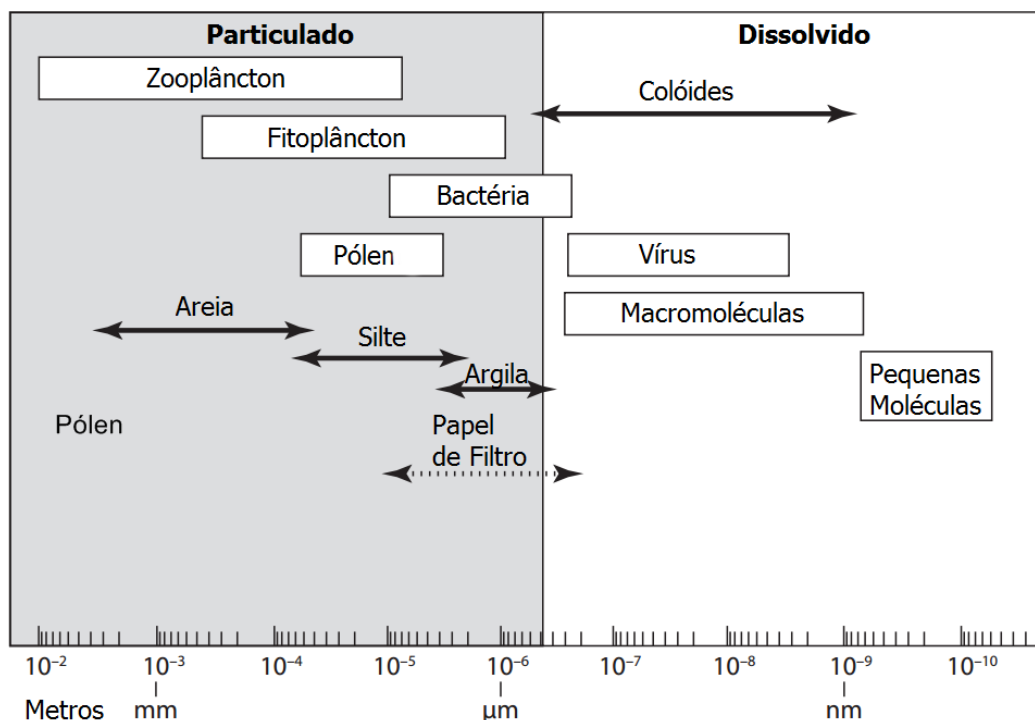


Figura 1. Material encontrado na matéria orgânica dissolvida e particulada nos oceanos. Fonte: adaptado de Bianchi e Canuel (2011).

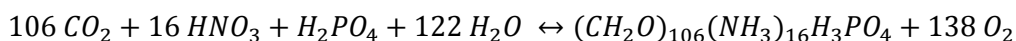
Cerca de 20% da MO nos ecossistemas naturais consiste de compostos orgânicos com estrutura química definida, tais como ácidos nucleicos, aminoácidos, proteínas, lipídios, pigmentos, carboidratos, hidrocarbonetos e compostos fenólicos correlatos, como ligninas e taninos. Os 80% restantes correspondem à MO detrítica, cuja estrutura química é indefinida e possui tempo de residência mais longo no ambiente, sendo relativamente resistentes à degradação (Libes, 2009; Rocha *et al.*, 2004). Na MOP os carboidratos predominam no fitoplâncton e as proteínas são mais representativas no zooplâncton e nas bactérias. Já nos reservatórios terrestres, há forte predomínio de carboidratos e compostos correlatos, em função da presença de celulose e ligninas (Bianchi, 2007).

A MO tem fontes difusas e numerosas, particularmente nas regiões costeiras, quando comparadas com as existentes nas regiões oceânicas. As principais fontes de MO no ambiente marinho são: PP, biota heterotrófica (excretas, matéria viva e morta), deposição atmosférica, drenagem fluvial e urbana, efluentes domésticos e industriais, navegação marítima e produção e exploração de petróleo (Hobbie, 2000; Thoumelin *et al.*, 1997).

O ciclo da MO consiste, de forma resumida, na sua produção pelos organismos autotróficos e transformação e consumação pelos heterotróficos. Na

fotossíntese, os produtores primários consomem água, dióxido de carbono e nutrientes (N, P, Si, entre outros) para, através da assimilação de luz e ação enzimática, produzir MO e O₂. Na remineralização, que é o sentido inverso desta equação, o O₂ é consumido na respiração dos seres heterotróficos aeróbicos, oxidando a MO de volta aos componentes originais (CO₂, nutrientes e água) (eq. 1). Neste processo, a energia e os elementos liberados são utilizados pelos organismos nas suas necessidades metabólicas.

← *Oxidação (respiração)*



Fotossíntese →

(*equação 1*)

Após a morte dos organismos, a composição original da MO é alterada e a parte que não é totalmente consumida pelos organismos heterotróficos é transformada em macromoléculas de alta massa molar e estrutura complexa, conhecidas como substâncias húmicas ou detriticas (Libes, 2009). As substâncias húmicas são os principais constituintes da MO, sendo globalmente distribuídos em ambientes terrestres e aquáticos (Rocha *et al.*, 2004). A proporção relativa entre as frações vivas e detriticas na biomassa total irá variar de acordo com o tipo de MO. O transporte da MO ao longo da coluna d'água varia significativamente entre as diferentes regiões oceânicas (Mollenhauer *et al.*, 2004). O fluxo da MO da superfície para o sedimento decresce exponencialmente com o aumento da profundidade (Bianchi, 2007).

Tanto a MO autóctone quanto a alóctone, presentes em ambientes aquáticos, estão sujeitas a intensas reações de diagênese, o que determina o grau de preservação do CO no ambiente (Wakeham e Canuel, 2006). Durante o processo de diagênese, a MO está sujeita a reações físicas, biológicas e químicas. O consumo da MO passa por uma série de reações de óxido-redução catalisadas pelos microorganismos bentônicos (Bianchi, 2007). Durante a diagênese, os compostos de origem biogênica são convertidos, através da ação microbiana e de reações físico-químicas, em compostos estruturalmente mais complexos (geopolímeros). A ação diagenética é mais efetiva na coluna d'água e nas primeiras camadas do sedimento (Colombo *et al.*, 1996).

A investigação sobre a geoquímica da MO marinha baseia-se em indicadores, ou *proxies*, que fornecem informações tanto sobre sua origem, seu transporte e a diagênese que atua sobre ela. Existem indicadores dentro de

inúmeros grupos, tanto orgânicos quanto inorgânicos. A composição elementar (razão C/N) e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) são exemplos de indicadores geoquímicos orgânicos tradicionais (Bianchi, 2007; Bianchi e Canuel, 2011; Macko *et al.*, 1993; Meyers, 1994). Contudo, informações mais detalhadas podem ser obtidas pela determinação de moléculas específicas, particularmente na fração dos lipídios.

3.2.

O ciclo do carbono no ambiente costeiro

Rios, estuários, marismas e plataformas continentais englobam ecossistemas distintos, mas que são interligados de diferentes formas, encontrados na transição continente-oceano e constituem, em conjunto, o que tem sido chamada de 'oceano costeiro' (Bauer *et al.*, 2013). Estuários, em particular, apresentam importantes funções, como processar e transformar nutrientes e contaminantes, acumular e armazenar C, prover refúgio e criadouros que apoiam a produção pesqueira, entre outros aspectos (Bauer *et al.*, 2013; Canuel *et al.*, 2012).

O ciclo do C nos ecossistemas costeiros é um componente dinâmico do balanço global de C. Porém, as diversas fontes e depósitos de C, e suas complexas interações nessas águas permanecem pouco compreendidas (Bauer *et al.*, 2013).

A crescente presença humana nas zonas costeiras mostra a importância dessas áreas para a sociedade, porém também contribuem com a alteração e deterioração dessas áreas em uma base global. As perturbações humanas nessas zonas incluem o aumento da distribuição de poluentes e toxinas; modificação na distribuição de água doce e da salinidade devido a projetos de manejo hídrico, como represas e desvios; e conversão das terras para agricultura, pastagens e usos urbanos. Além disso, as atividades antropogênicas contribuíram com o aumento das concentrações de nutrientes no escoamento agrícola e urbano; aumentam drasticamente a eutrofização e a hipóxia em uma escala global; além de levarem a uma queda expressiva da diversidade global das espécies (ver revisão em Canuel *et al.*, 2012).

As atividades antrópicas, como a agricultura e a queima de combustíveis fósseis também alteram a biogeoquímica estuarina, modificando o fornecimento de elementos biogênicos (por exemplo, C, N e S). Estes elementos influenciam uma gama de processos ecossistêmicos, incluindo a biogeoquímica dos

sedimentos e a ciclagem de nutrientes, as proporções de nutrientes e suas regulações da composição da comunidade fitoplanctônica, frequência de crescimento de algas tóxicas e nocivas, qualidade dos habitats, bem como propriedades físicas como o pH e a alcalinidade (ver revisão em Bauer *et al.*, 2013; Canuel *et al.*, 2012).

Muitos elementos são fornecidos por vias fluviais, incluindo o C com extensa origem terrestre. Os fluxos nesses ambientes são geralmente bem relacionados com as descargas dos rios, exceto em certas regiões onde outros fatores controlam as entradas de C, tais como alta cobertura vegetal, em bacias carbonáticas e com altas taxas de erosão nas bacias hidrográficas (Bauer *et al.*, 2013; Canuel *et al.*, 2012). Há diversos fatores que regulam os fluxos de C nas vias fluviais, sendo o clima considerado como o condutor do abastecimento de C de rios para o oceano costeiro. Outros fatores relevantes são: altas taxas de precipitações, temperatura e eventos hidrológicos (por exemplo, chuvas extremas oriundas de tempestades tropicais).

As maiores contribuições de carbono orgânico particulado (COP) exportado das bacias hidrográficas para o oceano costeiro, principalmente em regiões montanhosas, são devidas ao poder erosivo dessas tempestades. O aumento das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) fluvial também pode estar relacionado com essas tempestades (Bauer *et al.*, 2013).

Os estuários são regiões de transição que variam de água predominantemente fluvial até predominantemente marinha. Como resultado, os estuários tipicamente apresentam fortes gradientes em parâmetros biogeoquímicos (por exemplo, salinidade, CO e carbono inorgânico (CI)) durante a mistura de águas de rios e mares (Bauer *et al.*, 2013).

Ambientes estuarinos desempenham um papel fundamental no ciclo do C e de outros elementos biogênicos através da troca e da modificação da MO que vem da terra para o oceano costeiro. Além de servir como um canal de troca entre materiais de reservatórios terrestres e oceânicos, os estuários são importantes locais para a produção de MO, respiração e transformação. Estes ambientes geralmente retêm a MO antes de descarregá-la para as águas costeiras, fornecendo tempo para sua transformação. Durante este período de retenção, a MO proveniente de fontes terrestres e antropogênicas é alterada por uma combinação de processos bióticos e abióticos (Bauer *et al.*, 2013; Canuel *et al.*, 2012).

O fluxo e o ciclo do C nos estuários são controlados por numerosos fatores, tais como a geomorfologia e magnitude dos estuários, bem como a

estequiometria das entradas de nutrientes (Canuel *et al.*, 2012). Esses importantes fatores físico-biogeoquímicos modificam consideravelmente as quantidades e características do CO e do CI transportados entre a terra e o oceano (Bauer *et al.*, 2013).

Nos estuários, o COD e o COP são derivados da PP terrestre, marinha e estuarina. A produção *in situ* de CO em alguns estuários pode ser significativa ao balanço de C da costa, pois ele pode igualar-se ou exceder o suprimento marinho e fluvial. O COD e o COP podem vir a sofrer alterações, devido à sorção e dessorção de minerais e também devido à dissolução fotoquímica. Os estuários sofrem perdas significativas de CO, que são decorrentes das influências combinadas da degradação microbiana e oxidação fotoquímica, sequestro, sedimentação e floculação induzida pela salinidade de COD e de COP (Bauer *et al.*, 2013; Canuel *et al.*, 2012).

A maioria dos estuários possui uma ampla heterogeneidade geomorfológica, espacial e temporal interna no processamento e fluxos de C, o que acaba dificultando a quantificação do balanço de carbono líquido de um único estuário. Utilizando-se de dados existentes na literatura, Bauer *et al.* (2013) fez uma estimativa dos fluxos de CO e de CI em ecossistemas estuarinos, marismas e plataforma continental do oceano costeiro. A análise do balanço de massas realizado por Bauer *et al.* (2013) estima que os estuários exportam cerca de 10% mais C para as plataformas continentais do que importam dos rios (Fig. 2).

Estudos mostram que as emissões de CO₂ estuarina global são da ordem de 0,2 a 0,4 Pg C ano⁻¹ (ver revisão em Bauer *et al.*, 2013). Essas emissões de CO₂ possuem um fluxo desproporcionalmente grande quando comparado com as trocas de CO₂ entre o oceano aberto e a atmosfera, visto que os estuários ocupam apenas uma pequena porção da área oceânica global (em torno de 0,2%).

O carbono inorgânico dissolvido (CID) encontrado nos estuários, possuem elevada pressão de CO₂ (P_{CO_2}) e altas taxas de degaseificação de CO₂, além de ser usualmente enriquecido em águas estuarinas e ser exportado para as águas das plataformas continentais (Fig. 2). A alta P_{CO_2} e o CID provem da respiração *in situ* líquida de CO fornecido internamente e externamente; do transporte lateral de CID de rios e marismas; e de áreas subterrâneas enriquecidas de CO₂. Estuários com baixo CID geralmente apresentam alto fluxo de degaseificação de CO₂ do que os com alto CID, uma vez que as águas destes retêm mais CO₂ devido à sua maior capacidade tamponante (ver revisão

em Bauer *et al.*, 2013). A análise do balanço de massas realizado por Bauer *et al.* (2013) estima que os estuários exportam cerca de 10% mais C para as plataformas continentais do que importam dos rios (Fig. 2).

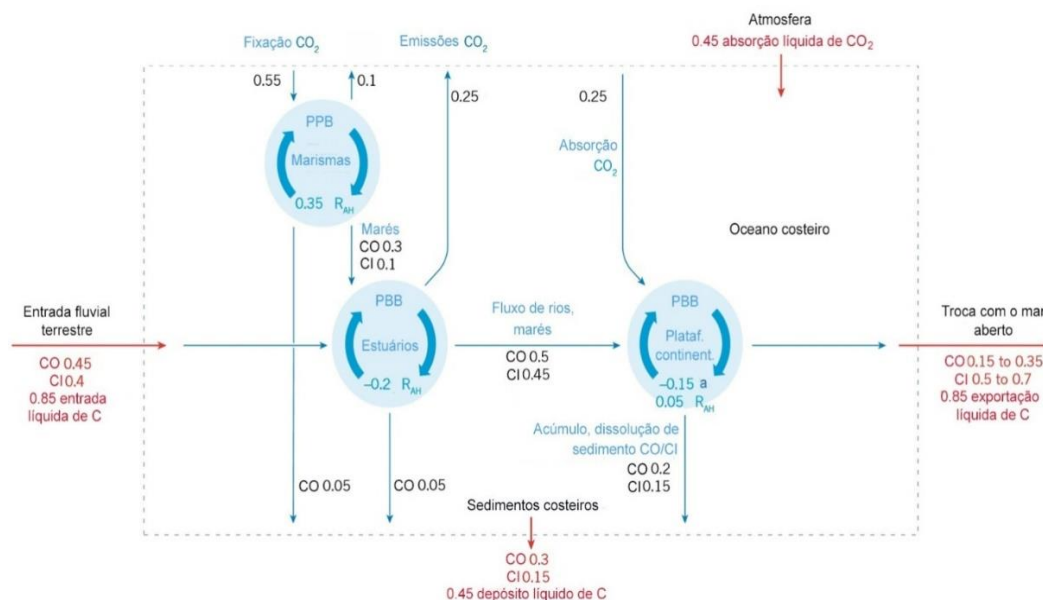


Figura 2. Fluxos de CO e CI em ecossistemas estuarinos, marismas e plataformas continentais do oceano costeiro. As unidades são em Pg C ano⁻¹ (1 Pg = 10¹⁵ g). Abreviações: PPB, produção primária bruta; CO, carbono orgânico; CI, carbono inorgânico. Fonte: adaptado de Bauer *et al.* (2013).

O CO terrestre, estuarino e marinho são reciclados em interfaces dinâmicas, conhecidas como plataformas continentais. Elas ocupam apenas 7-10% da área oceânica global. Entretanto, contribuem com 10-30% da PP marinha global, 30-50% de CI e com cerca de 80% do CO enterrado nos sedimentos, e podem contribuir com até 50% do CO fornecido para o oceano aberto profundo (ver revisão em Bauer *et al.*, 2013).

Similar aos estuários, as plataformas são ecossistemas costeiros altamente heterogêneos. Em algumas plataformas, as dinâmicas de C são controladas inteiramente pela circulação dos oceanos, enquanto em outras são controladas largamente pelas entradas fluviais (Bauer *et al.*, 2013).

A PP da plataforma continental está frequentemente relacionada com a largura da plataforma e com a magnitude da descarga do rio. Nas plataformas extensas, dominadas por rios, a PP na plataforma interna pode ser limitada por altas cargas de partículas, e as entradas de CO derivadas de rios e estuários podem dominar a coluna d'água e os sedimentos. Nas plataformas extensas, onde há baixa descarga de rios, a luz solar pode atingir o fundo do mar e apoiar

uma contribuição bentônica significativa para a PP da plataforma e o CO₂. Já nas plataformas estreitas, a PP pelágica e/ou bentônica é suportada por entradas oceânicas de nutrientes e é reciclada na plataforma (ver revisão em Bauer *et al.*, 2013).

No passado, antes da extensa alteração das paisagens terrestres e da produção industrial de fertilizantes, as águas estuarinas e da plataforma continental eram em geral consideradas heterotróficas líquidas (ou seja, liberavam mais CO₂ para a atmosfera do que era fixado pela PP, como resultado da sua respiração terrestre e das entradas de CO dos marismas). Atualmente, não há consenso sobre como se comportam as plataformas continentais, se são autotróficas ou heterotróficas, devido, em parte, à falta de medidas simultâneas de respiração para acompanhar as abundantes medidas de produtividade primária que foram realizadas em águas de plataforma (Bauer *et al.*, 2013). A complexidade dos sistemas costeiros dificulta ainda mais uma aproximação para a realização de uma modelagem adequada.

Diversos estudos sugerem que as plataformas continentais, como um todo, são agora autotróficas líquidas, devido ao aumento de nutrientes antropogênicos, que em alguns sistemas excedem as entradas de nutrientes do oceano profundo por ressurgências ou por misturas através da quebra da plataforma. Dessa forma, há uma inversão nas plataformas continentais, que passaram de fontes de CO₂ para depósito de CO₂ (ver revisão em Bauer *et al.*, 2013).

O papel da estequiometria elementar é explicado detalhadamente em Bauer *et al.* (2013), o qual consiste na razão entre carbono e nitrogênio (C/N). Devido à razão C/N contrastante da decomposição da matéria orgânica terrestre (MOT) e da PP aquática, os ecossistemas costeiros tendem a liberar CO₂ para a atmosfera. A MOT levada para a costa por rios tem tipicamente uma razão C/N alta (30:1 a 60:1), enquanto a MO produzida por algas, como fitoplâncton em sistemas costeiros, tem C/N próximo de 7:1 (Bauer *et al.*, 2013; Stumm e Morgan, 2012).

3.3. Composição elementar

Plantas e organismos liberam através da degradação de seus tecidos, tanto carbono quanto nitrogênio, constituintes das estruturas de suas proteínas (Bianchi e Canuel, 2011). A razão C/N, que é determinada através da análise da composição elementar, é uma ferramenta clássica utilizada para identificar fontes terrestres e marinhas da MO.

No ambiente aquático, a principal fonte de material particulado orgânico é proveniente do fitoplâncton, além de seus detritos e de *pellets* fecais de zooplâncton. Este material é muito importante na cadeia trófica aquática. A análise quantitativa do material orgânico particulado fornece informações a respeito da produtividade da água e também serve de base para estudos de fluxos de material orgânico particulado vindo do fitoplâncton e sua relação com os ecossistemas bentônicos e pelágicos (BAUMGARTEN *et al.*, 2010). Além de fornecer informações a respeito da origem, também fornece informações a respeito dos processos e características da composição geoquímica de todo o ecossistema estuarino (Bianchi e Canuel, 2011).

Há uma ampla faixa de valores obtidos através da razão C/N que pode ser usada como indicadora da origem da MO em sistemas aquáticos (Tabela 1). A entrada de material orgânico por esgoto doméstico fornece quantidades relativamente maiores de carbono do que o aporte derivado de plantas. Assim, a razão C/N pode servir como reforço para o uso de esteróis como indicadores de poluição antrópica (LOURENÇO, 2003).

Os diferentes valores obtidos para cada fonte são devido às diferentes contribuições dos componentes estruturais presentes em cada composto. Há diferenças significativas nas fontes terrestres e marinhas, isto ocorre devido à ausência de celulose em algas e sua abundância em plantas vasculares, além do alto conteúdo proteico nas algas (Meyers e Ishiwatari, 1993). A MO de origem autóctone na água, isto é, produzida principalmente pela comunidade planctônica local; tem razão molar de C/N entre 5 e 7 (Meyers, 1994). Valores de C/N superiores a 20 são característicos da matéria orgânica terrestre, produzida principalmente por plantas superiores. Também variam as proporções relativas de carboidratos, lipídios, proteínas e outras classes químicas componentes da matéria orgânica total de acordo com sua origem (Macko *et al.*, 1993; Meyers, 1994).

Diversos fatores geram incertezas na interpretação dos resultados das razões C/N, tais como os processos de decomposição e remineralização que ocorrem no ambiente aquático. Por isto, a razão C/N apesar de ser comumente utilizada como uma informação básica sobre a origem da MO, requer discussão mais aprofundada sobre o assunto é acompanhada de outras ferramentas, como as técnicas de isótopos estáveis e marcadores moleculares (Bianchi e Canuel, 2011; Meyers e Ishiwatari, 1993; Ruttenberg e Goni, 1997; SICRE *et al.*, 1994).

Um exemplo da combinação entre composição elementar e marcadores moleculares se dá através da avaliação da entrada de material orgânico por esgoto doméstico em ambientes aquáticos. A razão C/N pode servir como reforço para o uso de esteróis (coprostanol, entre outros) como indicadores de poluição antrópica (Carreira *et al.*, 2011b; LOURENÇO, 2003).

Tabela 1. Razão C/N molar de algumas fontes marinhas e terrestres de MO, juntamente com as respectivas referências bibliográficas.

Informação ambiental	C/N	Referência
Fontes marinhas		
• Microalga marrom	12 a 23	Goñi e Hedges (1995)
• Microalga verde	8 a 15	Goñi e Hedges (1995)
• Microalga vermelha	9 a 10	Goñi e Hedges (1995)
• Fitoplâncton	7	Goñi e Hedges (1995)
• Zooplâncton	4 a 6	Goñi e Hedges (1995)
• Bactéria gram-positiva	6	Goñi e Hedges (1995)
• Bactéria gram-negativa	4	Goñi e Hedges (1995)
• Matéria particulada oceânica	4,5 a 10	Emerson e Hedges (2008)
Fontes terrestres		
• Grama	10	Emerson e Hedges (2008)
• Folhas de árvores	10	Emerson e Hedges (2008)
• Folhas de mangue (verde)	49	Benner <i>et al.</i> (1990)
• Folhas de mangue (senescente)	96	Benner <i>et al.</i> (1990)
• Plantas vasculares emergentes	12 a 108	Cloern <i>et al.</i> (2002)
• Plantas C ₃	11 a 169	Cloern <i>et al.</i> (2002)
• Plantas C ₄	12 a 65	Cloern <i>et al.</i> (2002)

Fonte: Bianchi e Canuel (2011).

3.4. Composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$)

As composições isotópicas de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$), em conjunto com as razões C/N, têm sido amplamente utilizadas para distinguir a MO procedente de fontes marinhas das provenientes de fontes terrestres (Meyers, 1997; 2003).

Normalmente, os isótopos mais leves são preferencialmente mais abundantes e mais assimilados na natureza. Utiliza-se a notação delta, “ δ ”, expressa em per mil, ‰, ao se trabalhar com razão isotópica. A razão isotópica de um elemento é definida através da partição entre o isótopo de maior peso molecular e o de menor peso molecular. Sendo definida como $R = X_P/X_L$ (onde X_P refere-se ao pesado e X_L ao leve) (Martinelli *et al.*, 1991). A notação “ δ ‰” denota a composição isotópica de um elemento em uma dada amostra obtida através da comparação da razão isotópica da amostra com a razão isotópica de um material de referência certificado (MRC) (eq. 2).

$$\delta X(\text{‰})_{(amostra, MRC)} = \left(\frac{R_{amostra} - R_{MRC}}{R_{MRC}} \right) * 1000 \quad (\text{equação 2})$$

onde δX (‰) (amostra, padrão) é o enriquecimento isotópico da amostra relativo ao MRC, para um elemento químico genérico, $R_{amostra}$ é a razão isotópica da amostra e R_{MRC} é a razão isotópica do MRC. Exemplificando a eq. 2, vemos a equação para o cálculo da composição isotópica do carbono na eq. 3. O mesmo pode ser feito para a composição isotópica de nitrogênio. A eq. 3 explicita a relação entre amostra e MRC:

$$\delta C(\text{‰})_{(amostra, MRC)} = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{amostra} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{MRC}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{MRC}} \right) * 1000 \quad (\text{equação 3})$$

Isótopos estáveis de carbono têm sido comumente usados para distinguir entre as entradas de carbono orgânico alóctone e autóctone nos estuários. Este elemento possui dois isótopos estáveis, ^{12}C e ^{13}C , cujas abundâncias isotópicas são reportadas em 98,9 % e 1,1 %, respectivamente (Bianchi, 2007).

As variações nos teores de $\delta^{13}\text{C}$ em plantas terrestres se baseia no fracionamento isotópico do carbono associado à fotossíntese. A assimilação do

CO₂ atmosférico pode ser realizada através de três formas distintas, que são através das plantas C₃ (ciclo fotossintético de Calvin-Benson), cujo valor de $\delta^{13}\text{C}$ pode variar de -32 a -22 ‰, com média de -27 ‰; C₄ (ciclo fotossintético de Hatch-Slack), que discriminam menos o ¹³C e possuem maiores valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando de -17 a -9 ‰, com média de -13 ‰; e CAM (metabolismo ácido das crassuláceas), cuja assinatura isotópica está na faixa de -20 ‰. Apenas os dois primeiros mecanismos são os mais importantes (Farquhar, 1983; Farquhar *et al.*, 1989; Farquhar *et al.*, 1982; Martinelli *et al.*, 2009).

No que diz respeito ao ambiente marinho, os principais processos de fracionamento são: a fotossíntese, que leva ao enriquecimento do isótopo mais leve ¹²C na MO; e as reações de troca isotópica entre o gás carbônico e as espécies de carbonatos marinhos, que levam ao enriquecimento do isótopo mais pesado ¹³C (Bianchi e Canuel, 2011). O fitoplâncton ($\delta^{13}\text{C}$ entre -22 e -20 ‰) possui como principal fonte de CI o íon bicarbonato (HCO₃⁻) (Meyers, 1994).

A razão isotópica do $\delta^{15}\text{N}$ pode ser utilizada para indicar a origem da MO em lagos e áreas costeiras (Macko *et al.*, 1993), podendo ainda ser utilizada em estudos sobre a assimilação de nitrogênio, no estudo da dinâmica alimentar na cadeia trófica e na avaliação da disponibilidade de nutrientes em escala geológica (Druffel e Williams, 1992; Velinsky e Fogel, 1999).

Discriminações isotópicas entre fontes de nitrogênio inorgânico e orgânico produzidos por organismos fotossintéticos são resultados do fracionamento durante assimilação primária de nitrogênio inorgânico (N₂, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺). Estas espécies de nitrogênio podem ter uma ampla faixa de $\delta^{15}\text{N}$, dependendo das assinaturas das fontes originais, o grau no qual eles são reciclados através de processos microbianos, e as vias enzimáticas pelas quais o nitrogênio inorgânico é fixado na MO durante a fotossíntese. Processos microbianos como mineralização, fixação de nitrogênio, assimilação, nitrificação e desnitrificação influenciam na composição de $\delta^{15}\text{N}$ das espécies orgânicas e inorgânicas de nitrogênio (Bianchi e Canuel, 2011).

No sistema marinho, as variações isotópicas do nitrogênio podem ser explicadas a partir da dinâmica dos compostos inorgânicos de nitrogênio – fixação (N₂ → NH₃ de 0 a 3 ‰), nitrificação (NH₄⁺ → NO₂⁻ de ~ 35 ‰), e desnitrificação (NO₃⁻ → N₂ de ~ 20 ‰) – nas águas superficiais e em menor extensão, pela estrutura trófica do ecossistema (Kerhervé *et al.*, 2001). O principal mecanismo de incorporação do nitrogênio no mar ocorre pelo processo de redução do nitrato feito pelo fitoplâncton, sendo a assinatura isotópica relatada entre -2 a +4 ‰ (SUMMONS, 1993). Quando há baixa oxigenação nas

águas, a utilização desta ferramenta de razão isotópica na identificação das fontes de MO pode ser dificultada pela desnitrificação. Isto ocorre devido à liberação seletiva de $^{14}\text{N}_2$ e o nitrato remanescente torna-se enriquecido em ^{15}N (Meyers, 1997).

A composição de $\delta^{15}\text{N}$ encontrada no material particulado apresenta valores entre -3 a +18 ‰ (Macko *et al.*, 1993). As composições mais negativas podem resultar da fixação microbiana do nitrogênio ou da inclusão de restos de tecidos de animais ou plantas terrestres no material particulado. Valores mais positivos são obtidos abaixo da zona eufótica ou ao longo do gradiente de salinidade em estuários.

Em ambientes terrestres, o nitrogênio é normalmente assimilado através do mecanismo de fixação e a assinatura isotópica obtida pelas plantas fixadoras varia entre -6 a +6 ‰ (Macko *et al.*, 1993).

As atividades antropogênicas, como a aplicação de fertilizantes orgânicos e inorgânicos, também influenciam na composição de $\delta^{15}\text{N}$ no ambiente. Sendo assim, as composições de $\delta^{15}\text{N}$ de produtores primários e organismos heterotróficos podem variar consideravelmente e imprevisivelmente. Uma vez que o ciclo geoquímico do nitrogênio é mais complexo do que o do carbono, devido à contribuição de várias espécies em seu ciclo e também aos diversos processos que ele sofre no ambiente, fica difícil a utilização de seu isótopo sozinho para identificar as fontes de MO. Deve ser utilizado em combinação com isótopos de carbono ou enxofre (Bianchi e Canuel, 2011).

3.5.

Marcadores moleculares: lipídios

Os marcadores moleculares são compostos ou classes de compostos cuja estrutura, ou seu nível de transformação diagenética, pode ser relacionada a uma origem específica (Eganhouse, 1997; Englinton e Murphy, 1969; Philp e Oung, 1988). Os marcadores são uma ferramenta útil devido à sua estrutura complexa, que revela mais informações sobre as suas origens do que outros compostos. Esses compostos possuem diversas aplicações na geoquímica ambiental, petroquímica, paleoclimatologia, entre outras áreas (Bianchi e Canuel, 2011; Englinton e Englinton, 2008; Volkman, 2006; Wakeham, 1995).

Os sistemas aquáticos contêm diversas fontes de MO. Alguns sistemas, como os estuários, são mais complexos do que outros, pois possuem uma abundante fonte de MO, possuindo contribuições terrestres, planctônicas e

bênticas. Já as fontes de MO dos oceanos diferem dos estuários, pois suas fontes de MO são de origem planctônica. Uma forma de diferenciar a origem dessas diversas fontes de MO tem sido através da utilização de diferentes tipos de biomarcadores. Um exemplo que pode ser citado é a utilização do 4 α -23,24-trimetil-5 α -colest-22(E)-en-3 β -ol (30 Δ^{22}), composto pertencente a classe dos lipídios, como traçador de dinoflagelados em ecossistemas aquáticos (Volkman, 1986).

A MO presente nos ecossistemas naturais é constituída de compostos orgânicos com estrutura química definida, tais como ácidos nucleicos, aminoácidos, proteínas, lipídios, pigmentos, carboidratos, hidrocarbonetos e compostos fenólicos correlatos, como ligninas e taninos. Ela também possui em sua constituição compostos cuja estrutura química é indefinida, que corresponde a MO detrítica, que possui tempo de residência mais longo no ambiente e é relativamente resistente à degradação.

Há diversas classes de compostos orgânicos que podem ser usados como marcadores moleculares, tais como: lipídios, carboidratos, ácidos nucleicos, proteínas, entre outros (Bianchi e Canuel, 2011). Dentre as diversas classes citadas, o presente trabalho irá focar na classe dos lipídios.

A geoquímica orgânica define os lipídios, operacionalmente, como sendo todas as substâncias produzidas pelos organismos que são efetivamente insolúveis em água, mas que podem ser extraídas por solventes (Bianchi e Canuel, 2011). Eles são considerados bons marcadores geoquímicos, pois possuem alta resistência à degradação bacteriana, mais do que os outros componentes bioquímicos presentes na MO (DNA, carboidratos, etc.); além de seus compostos poderem ser associados a fontes autóctonas e alóctonas de MO (Bianchi e Canuel, 2011; Wakeham *et al.*, 1997).

De acordo com sua polaridade os lipídios podem ser divididos em dois grupos:

- Lipídios neutros – correspondem aos ácidos graxos e esteróis livres, os hidrocarbonetos, às ceras (ésteres de ácidos e *n*-álcoois graxos) e aos ésteres de glicerol;
- Lipídios polares – correspondem aos fosfolipídios (majoritariamente), lipoproteínas, pigmentos clorofilianos, carotenoides.

Os lipídios se subdividem em diversas classes, mas o presente trabalho irá focar apenas nas classes dos esteróis, *n*-álcoois, ácidos graxos e fosfolipídios de ácidos graxos (PLFA). Algumas vantagens de utilizar os lipídios como

biomarcadores são: estes compostos ocorrem em distribuições únicas em diferentes fontes de MO (fitoplâncton, zooplâncton, bactéria e plantas vasculares); suas características estruturais (número e posição de duplas ligações, composição do grupo funcional, entre outros) fornecem informações a respeito de suas fontes; promovem a diferenciação das fontes autóctonas (algas) das alóctonas (plantas vasculares) (Bianchi e Canuel, 2011).

As diferentes classes de lipídios que serão analisadas no presente trabalho não são marcadores inequívocos da origem da MO. As limitações decorrem, principalmente, da baixa especificidade de alguns marcadores, ou seja, um mesmo composto pode ser produzido por diferentes grupos de animais e vegetais, assim como pela diferença na reatividade dos compostos, o que causa alterações diversas na composição original da MO durante o processo de diagênese (Schulte *et al.*, 2000; Wakeham e Lee, 1993; Wakeham *et al.*, 2002). Há na literatura diversas ferramentas que podem ser utilizadas para auxiliar na solução das limitações expostas acima (ver revisão em Bianchi e Canuel (2011)).

No presente trabalho, as ferramentas que serão utilizadas em conjunto com os lipídios como marcadores moleculares serão composição elementar; assinaturas isotópicas de carbono e nitrogênio; o uso de índices de diagnósticos e agrupamentos das classes dos lipídios e métodos estatísticos multivariados.

3.5.1. Esteróis

Os esteróis são compostos hidrofóbicos, triterpênicos derivados do hidrocarboneto perhidro-1,2-ciclopentafenantreno (Fig. 3) (Bianchi e Canuel, 2011; Volkman, 2006). Estes compostos são constituintes das membranas celulares de organismos eucariontes e possuem a função de controlar a rigidez e a permeabilidade das membranas e hormônios de crescimento e reprodução (Bianchi e Canuel, 2011).

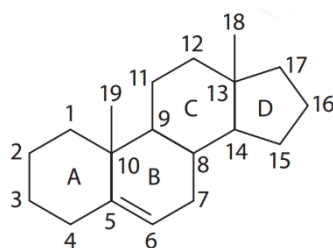


Figura 3. Estrutura do perhidro-1,2-ciclopentafenantreno. Fonte: adaptado de Volkman (2006).

Os esteróis são identificados com a notação $x\Delta^y$, onde x representa o número total de átomos de carbono e y indica a posição das duplas ligações (Fig. 4). A posição do primeiro átomo de carbono envolvido na dupla ligação (identificado como “en”) e o carbono ligado ao grupo hidroxila é incluído na nomenclatura (ex., $C_{27}\Delta^5$ é nomeado de colestano-5-en-3 β -ol). Já o segundo átomo de carbono envolvido na dupla ligação só entra na nomenclatura caso exista mais de uma possibilidade. Neste caso, o número do átomo de carbono é colocado entre parênteses (por exemplo, $C_{28}\Delta^{5,24(28)}$ é a abreviação de 24-metilcolestan-5,24(28)-dien-3 β -ol).

Os esteróis e seus produtos diagenéticos são comuns em sistemas aquáticos e sedimentos, refletindo as contribuições de várias fontes, incluindo microalgas, plantas superiores e animais. São ótimos marcadores moleculares de sistemas aquáticos devido à boa estabilidade em ambientes sedimentares, principalmente anóxicos (Saliot *et al.*, 1991) e também devido à grande diversidade de compostos sintetizados por microorganismos (Bianchi e Canuel, 2011; Volkman, 2006). Eles possuem distribuição diferenciada entre os organismos marinhos e terrestres (Volkman *et al.*, 1998).

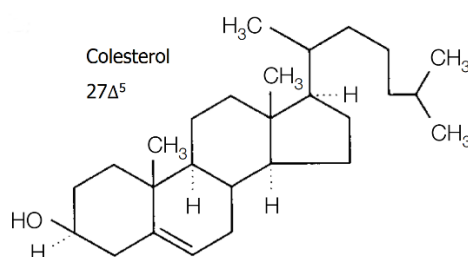


Figura 4. Estrutura de um esterol. Fonte: adaptado de Volkman (2006).

No ambiente aquático, há uma grande diversidade de esteróis de composição algal, que é o produtor primário dominante neste sistema. Isto se deve ao grande número de classes, gênero e espécies de microalgas. Alguns esteróis são bastante difundidos, porém outros são restritos a algumas classes de algas. Um exemplo é o 24-metilcolest-5,24(28)-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,24(28)}$) que é específico de algumas diatomáceas cêntricas, como os gêneros *Thalassiosira* e *Skeletonema* (Barrett *et al.*, 1995), enquanto que o 24-metilcolest-5,22E-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,22}$) ocorre em algumas diatomáceas, porém também está presente em algumas algas haptófitas e criptófitas (Volkman, 1986; Volkman *et al.*, 1998). Uma revisão completa da composição de esteróis em microalgas é fornecido por Volkman *et al.* (1998). Já um estudo envolvendo outras fontes como bactérias e fungos pode ser encontrado em Volkman (2003).

Embora existam esteróis produzidos por fontes específicas, a maioria é biossintetizada por mais de uma espécie (fonte tanto marinha quanto terrestre). Como exemplo, podemos citar o colest-5-en-3 β -ol (27 Δ^5), que pode ser biossintetizado pelo zooplâncton, fauna bêntica e fitoplâncton; e o 24-etilcolest-5-en-3 β -ol (29 Δ^5), que pode ser produzido por plantas superiores e algumas classes de fitoplâncton (Bianchi e Canuel, 2011; Volkman, 2006).

Além de determinar fontes marinhas e terrestres, os esteróis podem ser utilizados para rastrear entradas antropogênicas mediante a utilização de compostos específicos de esgoto, tais como o coprostanol (5 β -colest-3 β -ol) e o epicoprostanol (5 β -colest-3 α -ol) (Carreira *et al.*, 2004; Cordeiro *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2008). Informações relevantes e algumas estruturas relacionados a alguns esteróis encontrados na literatura se encontram, respectivamente na Tabela 2 e na Fig. 5.

Há na literatura duas formas distintas de caracterizar a MO, que são através da análise de algumas razões entre esteróis (Zimmerman e Canuel, 2002) e os agrupamentos entre outras classes de lipídios (Volkman *et al.*, 1998). As razões entre esteróis são realizadas para auxiliar na avaliação das fontes terrestre e marinha, fornecendo também informações acerca das contribuições do fito e zooplâncton para a MPS, visto que para isto devem ser escolhidos compostos com reatividades similares. Estas razões irão depender dos dados obtidos. Zimmerman e Canuel (2002) propuseram a utilização de uma razão que correlacione 28 $\Delta^{5,24(28)}$, 30 Δ^{22} e 27 Δ^5 , evitando desta forma o efeito da diagênese na interpretação dos dados.

Há na literatura uma vasta gama de aplicações envolvendo esteróis em diversos ambientes para rastrear as contribuições de MO a partir de fontes autóctones e alóctones. Diversos estudos avaliaram os esteróis presentes no plâncton e nas plantas vasculares para identificar as contribuições de fontes aquáticas e terrestres em três diferentes sistemas: polar, temperado e tropical (Belicka *et al.*, 2004; Mudge e Norris, 1997; Waterson e Canuel, 2008; Xu e Jaffé, 2007; Yunker *et al.*, 1995). Outro estudo comparou a composição e as fontes da MO particulada e dissolvida obtida utilizando ultrafiltração (Loh *et al.*, 2006; Mannino e Harvey, 1999). Estes estudos geralmente mostram elevadas concentrações de esteróis oriundos de plantas superiores nas fases dissolvidas na água doce e concentrações decrescentes com o aumento da distância a jusante. Contribuições de esteróis oriundas de plâncton são geralmente mais elevadas nas fases particuladas do que nas dissolvidas (Bianchi e Canuel, 2011).

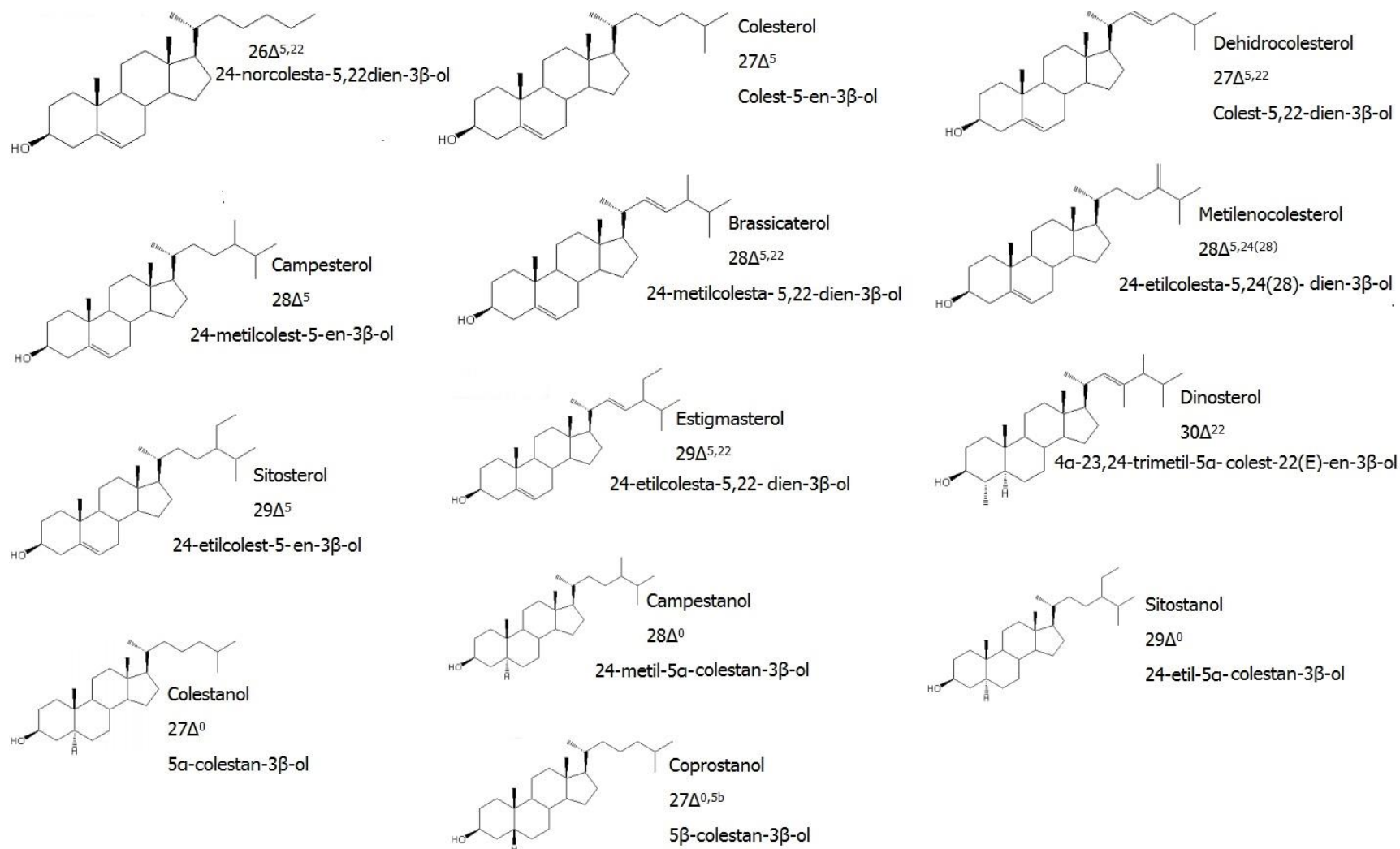


Figura 5. Estruturas de alguns esteróis envolvidos no presente estudo. Fonte: adaptado de Ribeiro (2008).

Tabela 2. Nomenclatura IUPAC, abreviações, nome usual e informações ambientais de alguns esteróis encontrados na literatura, juntamente com as respectivas referências bibliográficas.

Nomenclatura IUPAC	Abreviação	Nome usual	Informação ambiental	Referência
24-nor-colesta-5,22-dien-3 β -ol	26 $\Delta^{5,22}$	-	Dinoflagelados e diatomáceas	Leblond e Chapman (2002); Volkman (2003)
5 β -colest-3 β -ol	Copr	Coprostanol	Contaminação fecal (por esgotos)	Al-Farawati <i>et al.</i> (2009); Campos <i>et al.</i> (2012); Carreira <i>et al.</i> (2011a); Carreira <i>et al.</i> (2011b); Carreira <i>et al.</i> (2004); Cordeiro <i>et al.</i> (2008)
27-nor-24-metilcolesta-5,22E-dien-3 β -ol	27nor $\Delta^{5,22}$	-	Diatomáceas, dinoflagelados e haptófitas	Bayona <i>et al.</i> (1989); Volkman <i>et al.</i> (1986)
Colest-5,22-dien-3 β -ol	27 $\Delta^{5,22}$	Diidrocolesterol	Zooplâncton, fauna benthica, diatomáceas, algas vermelhas e dinoflagelados	Barret <i>et al.</i> (1995); Volkman <i>et al.</i> (1986)
5 α -colest-22-en-3 β -ol	27 Δ^{22}	Diidrocolestanol	Produto de degradação	Bianchi (2007); Volkman (1986)
Colest-5-en-3 β -ol	27 Δ^5	Colesterol	Zooplâncton, fauna benthica, fitoplâncton	Carreira (2000)
5 α -colest-3 β -ol	27 Δ^0	Colestanol	Dinoflagelados, diatomáceas (menor contribuição) e redução do colesterol	Volkman <i>et al.</i> (1998)
24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol	28 $\Delta^{5,22}$	Brassicasterol/ Diatomesterol	Diatomáceas, dinoflagelados, haptófitas e criptófitas	Nichols <i>et al.</i> (1984); Schefuß <i>et al.</i> (2004); Bianchi e Canuel (2011); Volkman <i>et al.</i> (1986; 1998)
24-metil-5 α -colest-22-en-3 β -ol	28 Δ^{22}	Diatomestanol	Produto de degradação	Bianchi (2007); Bianchi e Canuel (2011); Sicre <i>et al.</i> (1993); Volkman <i>et al.</i> (1989)
24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	28 $\Delta^{5,24(28)}$	Metilenocolesterol	Diatomáceas	Matsumoto e Kanda (1985); Volkman (1986)
24-metilcolest-5-en-3 β -ol	28 Δ^5	Campesterol	Plantas superiores, diatomáceas e clorófitas	Barret <i>et al.</i> (1995); Volkman <i>et al.</i> (1986; 1989)
24-metil-5 α -colest-3 β -ol	28 Δ^0	Campestanol	Plantas superiores, diatomáceas, clorófitas e produto de degradação	Gaskell e Eglington (1976); Volkman <i>et al.</i> (1986)
24-etilcolesta-5,22-dien-3 β -ol	29 $\Delta^{5,22}$	Estigmasterol	Plantas superiores e fitoplâncton	
24-etil-5 α -colest-22-en-3 β -ol	29 Δ^{22}	Estigmastanol	Produto de degradação	
24-etilcolest-5-en-3 β -ol	29 Δ^5	Sitosterol	Plantas superiores e algumas classes de fitoplâncton	
24-etil-5 α -colest-3 β -ol	29 Δ^0	Sitostanol	Plantas superiores, algumas classes de fitoplâncton e produto de degradação	
4 α -23,24-trimetil-5 α -colest-22(E)-en-3 β -ol	30 Δ^{22}	Dinosterol	Dinoflagelados e algumas classes de diatomáceas (menor contribuição)	

Fonte: adaptado de Cordeiro (2011c) e Baêta (2008).

3.5.2. Álcoois graxos

Os álcoois graxos ou *n*-álcoois apresentam cadeia carbônica variando entre C_{14} a C_{32} , sendo caracterizadas por estruturas saturadas e monoinsaturadas. Possuem praticamente as mesmas funções dos ácidos graxos nos organismos, consistindo na produção e acúmulo energético para o funcionamento metabólico (Volkman, 2006), porém são encontrados em menores concentrações, quando comparados aos ácidos graxos.

No meio aquático, os *n*-álcoois presentes são oriundos de vários organismos, principalmente do plâncton e de vegetais terrestres (Bianchi, 2007; Mudge e Norris, 1997). De acordo com o tamanho de sua cadeia, pode-se obter um indicativo sobre sua origem. Sendo assim, os *n*-álcoois saturados de cadeia carbônica curta par (SCOH - *short chain fatty alcohols*, $<C_{20}$) são característicos de organismos planctônicos marinhos e dulcícolas (fitoplâncton, zooplâncton e bactérias), ou podem ser produtos da decomposição dos *n*-álcoois de cadeia longa (Bianchi e Canuel, 2011; Volkman, 2006). Já os *n*-álcoois saturados de cadeia carbônica longa par (LCOH - *long chain fatty alcohols*, $\geq C_{22}$) são derivados principalmente de ceras epicuticulares de plantas terrestres (Fernandes *et al.*, 1999; Jaffé *et al.*, 2007; Jeng e Huh, 2004).

Os alcanóis saturados ($C_{14} - C_{18}$) e alcenóis insaturados ($C_{16} - C_{24}$) podem ser usados como indicadores de zooplâncton e também como paleobiomarcadores. Um exemplo disto são os alcanóis isoprenoidais saturados, como o pristanol e o fitanol, que são produtos do fitol, que têm sido encontrados em sedimentos (Bianchi, 2007).

O 3,7,11,15-tetrametil-2-hexadeceno-1-ol, usualmente conhecido como fitol, é um diterpenóide acíclico oxigenado (Bianchi e Canuel, 2011; Volkman, 1986). Ele é encontrado como uma cadeia lateral na molécula da clorofila-*a* (Fig. 6), podendo também ser encontrado nas clorofilas *b*, *d* e bacterioclorofila (em menores concentrações) (Bianchi e Canuel, 2011). Por ser produzido por diversas classes de organismos autotróficos, é usualmente abundante no ambiente marinho (Bianchi e Canuel, 2011; Rontani e Volkman, 2003; Sun *et al.*, 1998). Devem também ser considerados como indicadores não-específicos de biomassa recentemente produzida por autotróficos, tanto aquáticos quanto terrestres, por ser uma molécula relativamente lábil (Rontani e Volkman, 2003; Wakeham *et al.*, 2002). Algumas informações ambientais contidas na literatura,

para os *n*-álcoois graxos que serão estudados no presente trabalho, se encontram resumidas na Tabela 3.

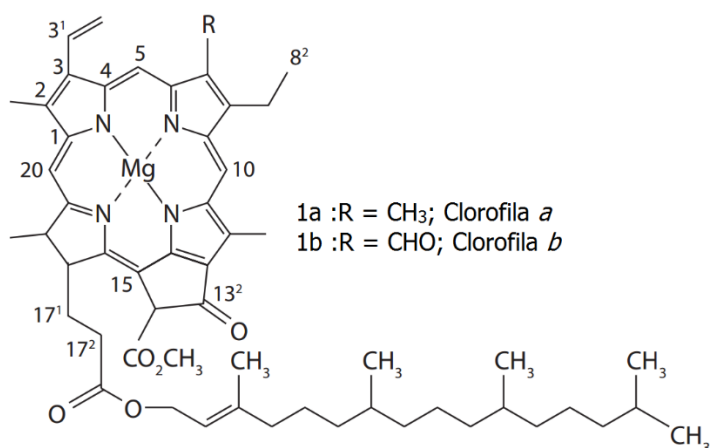


Figura 6. Estrutura do fitol quando está associado à molécula de clorofila *a* ou *b*. Fonte: adaptado de Bianchi e Canuel (2011).

Tabela 3. Nomenclatura IUPAC, abreviações, nome usual e informações ambientais dos *n*-álcoois a serem estudados, juntamente com as respectivas referências bibliográficas.

Nomenclatura IUPAC	Abreviação	Nome usual	Informação ambiental	Referência
3,7R,11R,15-tetrametil-2E-hexadecen-1-ol	Fitol		Clorofila- <i>a</i> , clorofila- <i>b</i> , clorofila- <i>d</i> , bacterioclorofila	Bianchi (2007); Chikaraishi <i>et al.</i> (2005); Jeng e Huh (2004); Rontani e Volkman (2003); Sun <i>et al.</i> (1998)
1-Tetradecanol	C ₁₄ OH	Álcool miristílico	Organismos planctônicos marinhos e dulcícolas (fitoplâncton, zooplâncton e bactérias)	Bianchi (2007); Bianchi e Canuel (2011); Lu e Zhai (2006); Volkman (2006)
1-Hexadecanol	C ₁₆ OH	Álcool cetílico		
1-Octadecanol	C ₁₈ OH	Álcool estearílico		
1-Nonadecanol (Surrogate)	C ₁₉ OH	Álcool nonadecílico		
1-Eicosanol	C ₂₀ OH	Álcool araquidílico		
1-Eneicosanol	C ₂₁ OH	Álcool heneicosílico		
1-Docosanol	C ₂₂ OH	Álcool behênico	Ceras epicuteliares de plantas vasculares	Bianchi (2007); Bianchi e Canuel (2011); Fernandes <i>et al.</i> (1999); Jaffé <i>et al.</i> (2007); Jeng e Huh (2004); Lu e Zhai (2006); Volkman (2006)
1-Tricosanol	C ₂₃ OH	Álcool tricosílico		
1-Tetracosanol	C ₂₄ OH	Álcool lignocérico		
1-Pentacosanol	C ₂₅ OH	Álcool pentacosílico		
1-Hexacosanol	C ₂₆ OH	Álcool cerótico		
1-Heptacosanol	C ₂₇ OH	Álcool heptacosílico		
1-Octacosanol	C ₂₈ OH	Álcool montanílico		
1-Nonacosanol	C ₂₉ OH	Álcool nonadecílico		
1-Triacontanol	C ₃₀ OH	Álcool melíssico		
1-Untriacontanol	C ₃₁ OH	Álcool henatriacontílico		
1-Dotriacontanol	C ₃₂ OH	Álcool lacerólico		

Fonte: adaptado de Cordeiro (2011).

3.5.3. Ácidos graxos

Ácidos graxos são os compostos mais versáteis da classe dos lipídios biomarcadores, sendo utilizados em diversos estudos ambientais, incluindo a caracterização da fonte da MO em sistemas aquáticos, análise do valor nutricional da MO, estudos tróficos, entre outros (ver revisão em Bianchi e Canuel (2011)). Eles consistem em ácidos monocarboxílicos que apresentam o grupo carboxila ligado a uma longa cadeia alquila, saturada ou insaturada. São produzidos através do acetil que deriva da glucose na presença de enzimas e coenzimas, e são comumente encontrados no meio ambiente com cadeia carbônica par (Bianchi e Canuel, 2011; Killops e Killops, 1993). Os ácidos graxos representam os principais constituintes lipídicos dos organismos vivos, por isso são predominantes nos sedimentos (Volkman, 2006).

As características que fazem com que os ácidos graxos sejam bons biomarcadores são: sua distribuição única em vários organismos (arqueobactérias, eubactérias, microalgas, fungos, plantas superiores); características estruturais distintas, o que caracteriza a sua fonte; o fato de que os compostos individuais e a classe dos ácidos graxos apresentam um espectro de reatividade (Volkman *et al.*, 1998). Essa faixa na reatividade deriva em grande parte nas variações das composições dos grupos funcionais e do comprimento da cadeia de carbono observada nessa classe de compostos (Bianchi e Canuel, 2011; Volkman, 2006).

Os ácidos graxos são descritos utilizando a nomenclatura A:B ω C, onde A = número de átomos de carbono, B = número de duplas ligações, e C = posição das duplas ligações. A notação ômega (ω) é usada quando a numeração da posição da dupla ligação é feita em relação ao final alifático da molécula do ácido graxo (Fig. 7).

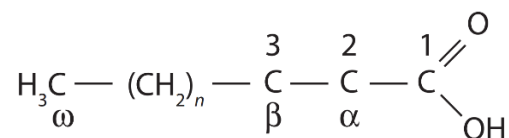


Figura 7. A notação “ Δ ” é usada para numerar os ácidos graxos de C1, ou carboxila (COOH), extremidade da cadeia de carbono, enquanto a notação ω é usada para numerar a partir do final da molécula alifática. Fonte: Bianchi e Canuel (2011).

A notação delta (Δ) é utilizada quando a numeração se inicia na extremidade carboxílica. Ao se descrever ácidos graxos, CX é usado para indicar o átomo de carbono na posição X usando o esquema de numeração mostrado na Fig. 7, enquanto que C_x é usado para descrever o comprimento da cadeia de carbono. Ácidos graxos podem ter grupos metila, formando ramificações na posição $n - 1$, e ácidos graxos *ante-iso* possuem grupos metila na posição $n - 2$ usando a notação ω (Bianchi e Canuel, 2011).

Apesar de já terem sido identificados mais de 500 ácidos graxos em plantas e microorganismos, os compostos mais abundantes são menores em número. Enquanto os ácidos graxos podem fornecer informações qualitativas a respeito das fontes predominantes de MO, é difícil extrapolar contribuições quantitativas das mesmas a partir de fontes específicas porque o conteúdo lipídico varia com o tipo de tecido, as alterações do ciclo de vida, e as condições ambientais (Bianchi e Canuel, 2011).

Os ácidos graxos existem nas formas livres (ácidos graxos livres), ligadas (através de ligações com éster em classes de lipídios, tais como ésteres de cera, triacilgliceróis e fosfolipídios), e também como combinação com outras classes de biomoléculas, como os glicolipídios (Bianchi e Canuel, 2011; Volkman, 2006).

Os ácidos graxos livres ocorrem em baixas concentrações, enquanto que os mais abundantes se encontram nas formas esterificadas em lipídios neutros (triacilglicerol e ésteres de cera) e polares (fosfolipídios) (Bianchi e Canuel, 2011).

Os glicerídeos são ésteres do álcool glicerol. A molécula do glicerol possui três grupos hidroxilas, o que lhe permite reagir com uma, duas ou três ácidos carboxílicos para formar monoglicerídeos, diglicerídeos, e triglicerídeos (Fig. 8a). Os triglicerídeos funcionam tipicamente como reserva energética; os ácidos graxos C_{12} a C_{36} compreendem os glicerídeos, sendo os mais comuns com C_{16} , C_{18} e C_{20} .

Nos animais, os ácidos palmítico (C_{16}) e esteárico (C_{18}) saturados (sem duplas ligações) são os ácidos graxos dominantes. Estes ácidos costumam ser os predominantes entre os ácidos graxos saturados de cadeia curta par (SCFA – *short chain fatty acids*, $<C_{20}$). A presença destes em ambientes aquáticos é geralmente atribuída a uma mistura de fontes planctônicas, entretanto os SCFA também podem ser relacionados a produtos de quebra dos ácidos graxos saturados de cadeia carbônica longa par (LCFA - *long chain fatty acids*, $\geq C_{22}$) (Volkman *et al.*, 2008; Wakeham e Canuel, 2006).

O aporte de MO de origem terrestre é indicado através dos LCFA, que são derivados de ceras epicuticulares de plantas superiores (Bianchi e Canuel, 2011; Volkman, 2006). Contudo, alguns poucos grupos de microalgas e bactérias também produzem esses ácidos. Já o aporte de MO de origem planctônica é geralmente indicado através de ácidos graxos poli-insaturados e/ou saturados com cadeias entre C₁₄ e C₂₀, com número par de carbonos (Grossi *et al.*, 2003; Harvey *et al.*, 2002; Wakeham, 1995).

A presença de bactérias pode ser identificada através de ácidos graxos ramificados (*iso* e *ante-iso*) com C₁₅ e C₁₇ (Bianchi e Canuel, 2011; Mead e Goni, 2006; Shim *et al.*, 2007) e também através do C_{18:1ω7} (Bianchi e Canuel, 2011; Volkman, 2006). As microalgas costumam ser compostas por ácidos graxos altamente insaturados com 4 a 6 duplas ligações (ácido graxo poli-insaturado ou PUFA) (Bianchi e Canuel, 2011; Volkman, 2006). Segundo Wakeham e Canuel (2006), os compostos C₁₈, C₂₀ e C₂₂ podem ser rapidamente degradados no sedimento, são amplamente associados ao aporte de material orgânico fresco e lábil derivado de organismos fitoplanctônicos (Parrish *et al.*, 2000; Volkman, 2006). No caso do 22:6, é característico de organismos zooplanctônicos (Mansour *et al.*, 1999; SARGENT, 1976)

Os ésteres de cera são compostos cuja estrutura possui um ácido graxo de cadeia longa esterificado a um álcool de cadeia longa. Geralmente, o ácido graxo e o álcool são similares no comprimento da cadeia. Este composto é a reserva energética de alguns animais marinhos (por exemplo, copépodes e outros zooplânctons) (Bianchi e Canuel, 2011; Volkman, 2006).

Os fosfolipídios de ácidos graxos (*phospholipids fatty acids* – PLFA) são os componentes mais abundantes das membranas celulares, possuindo em sua estrutura uma cabeça que é hidrofílica e cauda apolar que é hidrofóbica (Bianchi e Canuel, 2011; Drenovsky *et al.*, 2004). Esses compostos degradam-se rapidamente após a morte celular, tornando-os um bom indicador de MO recente (i.e., fitoplâncton, microalgas, e bactérias heterotróficas), além de estimar a biomassa bacteriana. Estes ácidos graxos são biomarcadores apropriados para células viáveis, uma vez que (1) ocorrem como lipídios de membrana mas não estão presentes como lipídios de armazenamento, (2) estão presentes em proporções relativamente constantes em fosfolipídios bacterianos e (3) são rapidamente hidrolisados dias após a morte celular (Espinosa *et al.*, 2009). Os fosfolipídios são extraídos diretamente da matriz de interesse, e após hidrólise, seus ácidos graxos são liberados. A variação da composição de seus ácidos graxos fornece uma “impressão digital” da comunidade microbiana viva (Guckert

et al., 1985; Poerschmann e Carlson, 2006). Ainda não há, na Baía de Guanabara, estudos utilizando este marcador, sendo o presente trabalho o primeiro a utilizá-lo.

Outra classe de componentes da membrana celular são os glicolípídios, que incluem compostos tais como o monogalactosildiacilglicerol (MGDG), que possuem estruturas mais complexas (Fig. 8a). Geralmente são menos polares do que a maioria dos fosfolípídios (Volkman, 2006). Informações relevantes e algumas estruturas relacionados aos ácidos graxos envolvidos no presente estudos se encontram, respectivamente na Tabela 4 e Figura 8b.

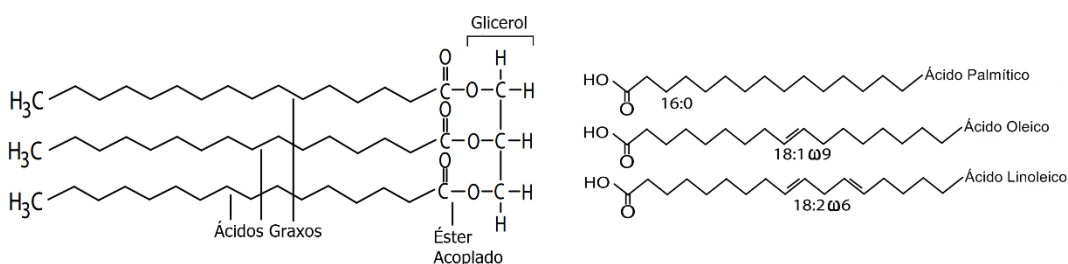


Figura 8. Estrutura mais complexa de um ácido graxo, um triglicerídeo (a) e de alguns dos ácidos graxos mais comuns na natureza (b). Fonte: adaptado de Bianchi (2007).

Tabela 4. Classes, abreviações e informações ambientais dos ácidos graxos a serem estudados, juntamente com as respectivas referências bibliográficas.

Ácidos graxos	Abreviação	Informação ambiental	Referência
Mono-insaturados com C ₁₆ e C ₁₈	C ₁₆ e C ₁₈ MUFA	Algas e zooplâncton	Killops e Killops (1993); Bianchi e Canuel (2011) Volkman <i>et al.</i> (1986); Bianchi e Canuel (2011)
Mono-insaturado 16:1 ω 7	16:1 ω 7	Diatomáceas e cianobactérias	Cranwell (1982); Volkman <i>et al.</i> (1989); Bianchi e Canuel (2011)
Mono-insaturado 16:1 ω 9	16:1 ω 9	Algas	Bianchi e Canuel (2011)
Mono-insaturado 18:1 ω 7	18:1 ω 7	Abundante, mas não exclusivo para bactérias	Bianchi e Canuel (2011)
Mono-insaturado 18:1 ω 9	18:1 ω 9	Zooplâncton	Sargent (1976); Bianchi e Canuel (2011);
Poliinsaturados com C ₁₆ e C ₁₈	C ₁₆ e C ₁₈ PUFA	Algas e diatomáceas (abundante)	Cranwell (1982); Volkman <i>et al.</i> (1989); Zimmerman e Canuel (2001); Bianchi e Canuel (2011)
Poliinsaturados com C ₂₀ e C ₂₂	C ₂₀ e C ₂₂ PUFA	Algas e zooplâncton	Cranwell (1982); Volkman <i>et al.</i> (1986); Bianchi e Canuel (2011)
Poli-insaturado 20:5 ω 3	20:5 ω 3	Principalmente diatomáceas	Volkman <i>et al.</i> (1989); Bianchi e Canuel (2011)
Poli-insaturado 22:6 ω 3	22:6 ω 3	Principalmente dinoflagelados	Nichols <i>et al.</i> (1984); Sargent (1976); Volkman <i>et al.</i> (1989); Bianchi e Canuel (2011)
Poliinsaturados totais	Σ PUFA	Plâncton e matéria orgânica recente	Zimmerman e Canuel (2001); Bianchi e Canuel (2011)
Ramificados (<i>iso</i> e <i>ante-iso</i>) de cadeia ímpar 15:0, 17:0; e 10Me16Br	BRANCH	Bactérias	Zimmerman e Canuel (2001); Bianchi e Canuel (2011)
Σ saturados de cadeia curta par (< C ₂₀)	SCFA	Marinha não específica	Cranwell (1982); Bianchi e Canuel (2011)
Σ saturados de cadeia longa par (\geq C ₂₂)	LCFA	Plantas superiores	Cranwell (1982); Bianchi e Canuel (2011)

Fonte: adaptado de Bianchi e Canuel (2011); Cordeiro (2011c) e Baêta (2008).

4 Área de Estudo

A Baía de Guanabara é a segunda maior baía da costa brasileira, estando localizada na região metropolitana da cidade do Rio de Janeiro, entre as latitudes 22°40' e 23°00'S e longitudes 43°00' e 43°20'W (Quaresma *et al.*, 2000). Possui uma linha de costa de 131 km de extensão e uma área de aproximadamente 384 km², incluindo 52 km² de ilhas, com destaque nas ilhas do Governador e Paquetá (Amador, 1997; JICA, 1994).

A baía possui 14 municípios, que estão totalmente ou parcialmente incluídos em sua bacia de drenagem – Belford Roxo, Cachoeiras de Macacu, Duque de Caxias, Guapimirim, Itaboraí, Magé, Nilópolis, Nova Iguaçu, Niterói, Rio Bonito, Rio de Janeiro, São Gonçalo e São João de Meriti, o que corresponde a cerca de 80 % da população do estado (FEEMA, 1990) (Figura 9). Sua bacia hidrográfica se estende por 4.000 km² incluem 45 rios, seis dos quais são responsáveis por 85% do escoamento anual médio de $100 \pm 59 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Kjerfve *et al.*, 1997).

O clima na região é tropical úmido, com um verão chuvoso e um inverno seco; a temperatura média anual e a precipitação pluvial são, respectivamente, 23,7 °C e 1.500 mm (JICA, 1994).

A baía tem uma profundidade média de 5,7 m, mas sua batimetria é complexa. Da desembocadura para a porção interna da baía, a característica predominante é um canal com profundidades que variam de 30 a 40 m mas pode alcançar mais de 50 m em algumas depressões, enquanto que no setor noroeste são observadas profundidades baixas de 0,5 m (Catanzaro *et al.*, 2004)..

As correntes de marés definem o padrão de circulação na baía, embora as correntes gravitacionais também sejam importantes (Kjerfve *et al.*, 1997). Velocidades máximas de corrente de 80-150 cm s⁻¹ foram observadas na entrada da baía, enquanto que no meio da baía varia por volta de 30-50 cm s⁻¹, já na baía interna são observadas velocidades de corrente abaixo de 30 cm s⁻¹ (JICA, 1994). A amplitude das marés é de 0,7 m, mas variam de 1,1 a 0,3 m durante as marés sizígia e de quadratura, respectivamente. A estimativa da renovação média do volume de meia-água é de 11,4 dias, embora em algumas

partes da baía este tempo seja consideravelmente mais alto (Kjerfve *et al.*, 1997).

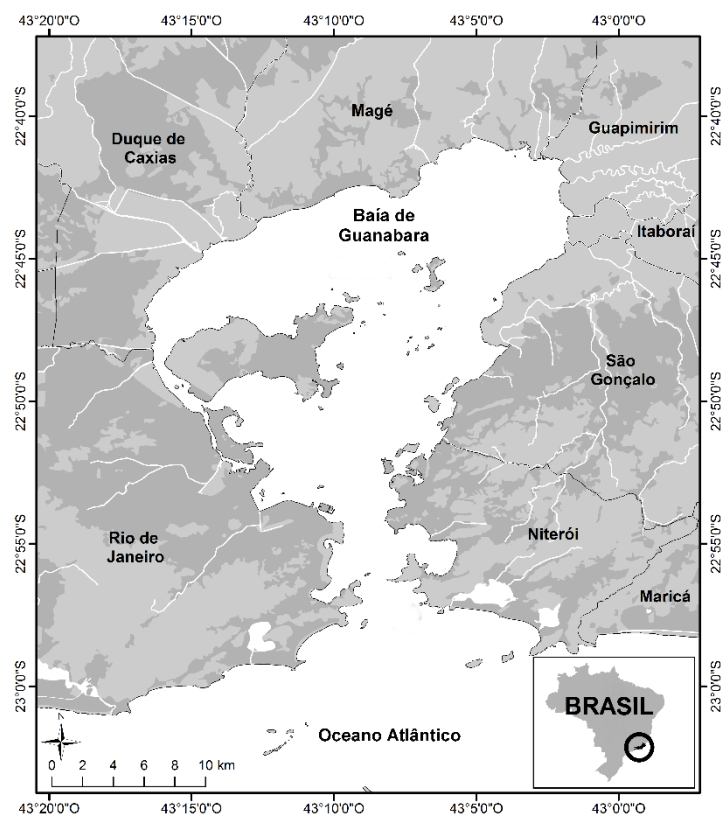


Figura 9. Mapa da Baía de Guanabara, mostrando alguns de seus municípios.

5 Materiais e métodos

5.1. Amostragens

(i) Transecto realizado na Baía de Guanabara

Ao longo do *continuum* baía-oceano costeiro foram definidas 6 estações de amostragem (Fig. 10). Nessas estações, foram realizadas duas campanhas de amostragem, a primeira sendo realizada em 15/01/2014 (C1T, verão) e a segunda em 15/05/2014 (C2T, outono), para coleta de material particulado em suspensão sub-superficial (1-2 m). Ambas as amostragens foram realizadas durante a maré vazante. Os dados pluviométricos se encontram descritos na Tabela 5.

Em ambas as coletas foi utilizada uma bomba de filtração *in situ* (marca McLane, modelo LTV-08), com capacidade de filtração de até 8 L min⁻¹. Em cada estação foram filtrados entre 25 e 80 L de água, até a saturação do filtro de microfibras de vidro (Whatman tipo GF/F, 142mm, 0,7 µm de porosidade nominal), com uma vazão de filtração de 4 L min⁻¹. Os filtros foram armazenados em placas de Petri, previamente descontaminadas em forno mufla, e mantidos refrigerados (em gelo) até a chegada ao laboratório.

Amostras de água adicionais foram coletadas imergindo uma garrafa de vidro selada (4 L) e depois aberta em 3 diferentes profundidades: superfície, 5 m e próximo ao fundo, que variou entre 1-30 m. Entretanto, os dados da garrafa de fundo da terceira estação do período de outono foi perdida. Após coleta, as amostras foram mantidas refrigeradas no gelo até a chegada ao laboratório. No laboratório, as filtrações foram realizadas utilizando filtros de microfibras de vidro de 47 mm (Whatman tipo GF/F, 0,7 µm retenção da partícula), previamente descontaminados em mufla. Estas amostras foram coletadas para a determinação do material orgânico particulado (MPS), carbono orgânico particulado (COP), nitrogênio total (NT) e composição isotópica do MPS ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$). Todos os filtros foram armazenados a -20 °C até análise. Em cada estação, também foram realizadas perfilagens da coluna d'água em relação à

temperatura e salinidade utilizando sistema *Conductivity, Temperature and Depth* (CTD). A localização de cada estação foi determinada por GPS.

Tabela 5. Dados pluviométricos referentes a uma semana antecedente a cada amostragem e ao dia de cada amostragem para o transecto na BG.

Data	Precipitação (mm)	Data	Precipitação (mm)
08/01/2014	0	08/05/2014	0
09/01/2014	0	09/05/2014	0
10/01/2014	0	10/05/2014	3,7
11/01/2014	0	11/05/2014	7,5
12/01/2014	0	12/05/2014	0
13/01/2014	0	13/05/2014	0
14/01/2014	5,2	14/05/2014	0
15/01/2014	0	15/05/2014	0

Fonte: INMET – BDMEP – Estação do Rio de Janeiro (Nº 83.743: Rio de Janeiro – Coordenadas: 22°89'S e 43°18'W – Altura da estação pluviométrica: 11,10 m).

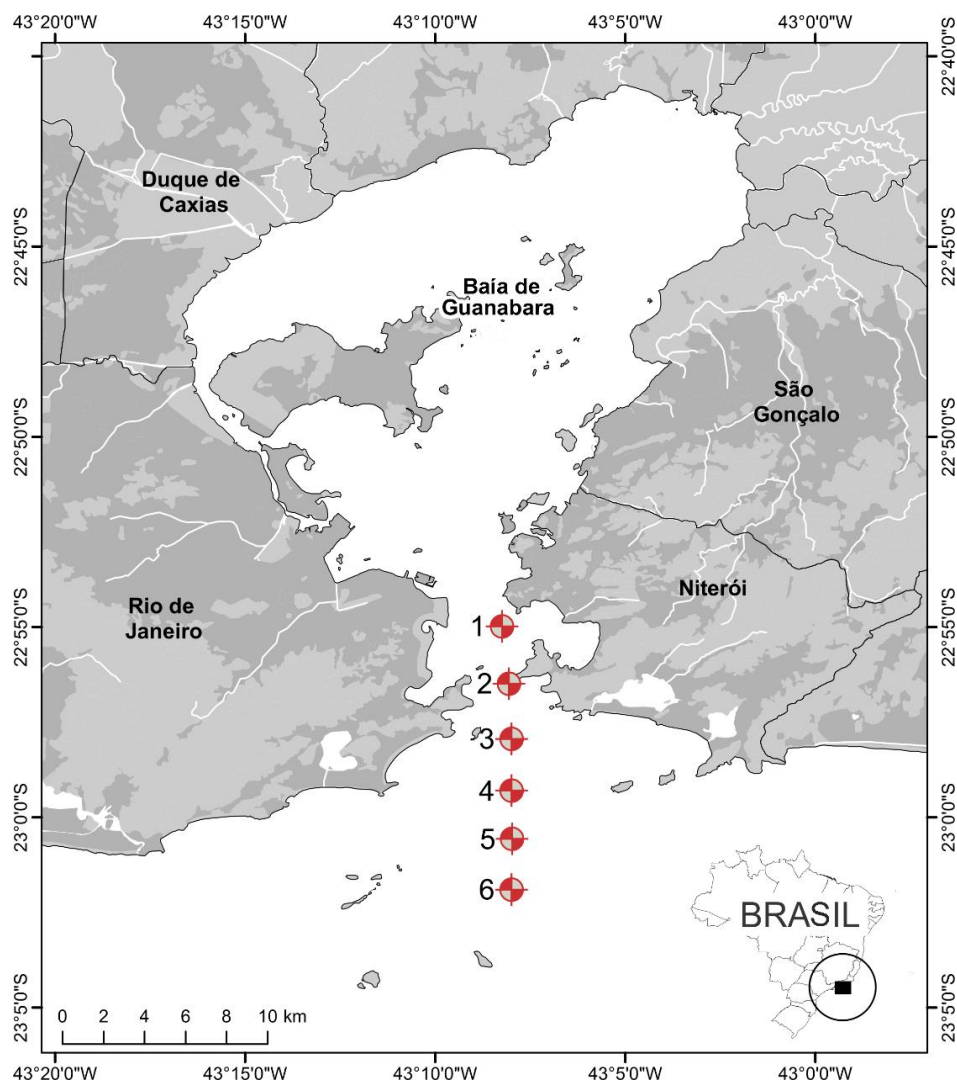


Figura 10. Estações (1-6) de amostragens de MPS na Baía de Guanabara.

(ii) Fundeio realizado na Baía de Guanabara

Foram realizadas duas campanhas de 25h em uma estação fixa na Baía de Guanabara ($22^{\circ} 57.082' S$ de latitude e $43^{\circ} 07.465' W$ de longitude) (Fig. 11). A primeira campanha foi realizada nos dias 3 e 4 de abril de 2014 (C1, outono) e a segunda campanha entre os dias 21 e 22 de janeiro de 2015 (C2, verão). A profundidade local variou entre 18 e 20 m. Os dados pluviométricos se encontram descritos na Tabela 6.

O ponto amostral foi estrategicamente escolhido por se encontrar na desembocadura de modo a abranger todo o fluxo de entrada e saída de material da Baía de Guanabara. A duração das coletas foi de 25 horas, com o objetivo de amostrar um ciclo de maré diurna. As amostragens foram realizadas a cada 3h, horas a fim de obter material dos regimes de marés vazante (saída de água continental) e enchente (entrada de água marinha). Para levar em conta os gradientes verticais da coluna d'água, foram realizadas amostragens em 3 profundidades distintas (superfície 1m (S), meia-água 5m (M) e fundo 14 m (F)), resultando em 8 eventos amostrais, totalizando 24 amostras em abril/2014 e 6 eventos, com 18 amostras em janeiro/2015. As amostras foram coletadas utilizando uma bomba *in situ* (McLane, modelo LTV-08), que possui alta capacidade de filtração. A bomba trabalhou com vazão mínima de 4 L min^{-1} . Foram utilizados filtros do tipo GF-F, de 142 mm de diâmetro, previamente descontaminados e pesados. O volume filtrado dependeu da concentração de partículas na água, variando de 13 a 50 L de água em C1 e de 15 a 83 L em C2. Os filtros foram armazenados em placas de Petri, abertos e não dobrados, devidamente identificadas, e mantidos refrigerados. Em cada estação, também foram realizadas perfilagens da coluna d'água em relação à temperatura e salinidade utilizando uma sonda CTD. Para a determinação do transporte foi utilizado um ADCP (Acoustic Doppler Current Profiler) Workhorse Monitor de 600Khz, da RDI Instruments. O instrumento estava alocado ao lado da embarcação a 1 m abaixo da linha d'água. As células verticais possuíam 1 m de comprimento, portanto a primeira célula vertical se encontra a 2 m de profundidade. Os dados foram coletados com resolução temporal de 1 segundo, mediados a 1 minuto.

Tabela 6. Dados pluviométricos referentes a uma semana antecedente a cada amostragem e aos dias de cada amostragem para o fundeio na BG.

Data	Precipitação (mm)	Data	Precipitação (mm)
27/03/2014	0	14/01/2015	0
28/03/2014	0	15/01/2015	0
29/03/2014	0	16/01/2015	0
30/03/2014	0	17/01/2015	0
31/03/2014	0	18/01/2015	0
01/04/2014	0	19/01/2015	0
02/04/2014	0	20/01/2015	0
03/04/2014	0	21/01/2015	0
04/04/2014	3,9	22/01/2015	0

Fonte: INMET – BDMEP – Estação do Rio de Janeiro (Nº 83.743: Rio de Janeiro – Coordenadas: 22°89'S e 43°18'W – Altura da estação pluviométrica: 11,10 m).

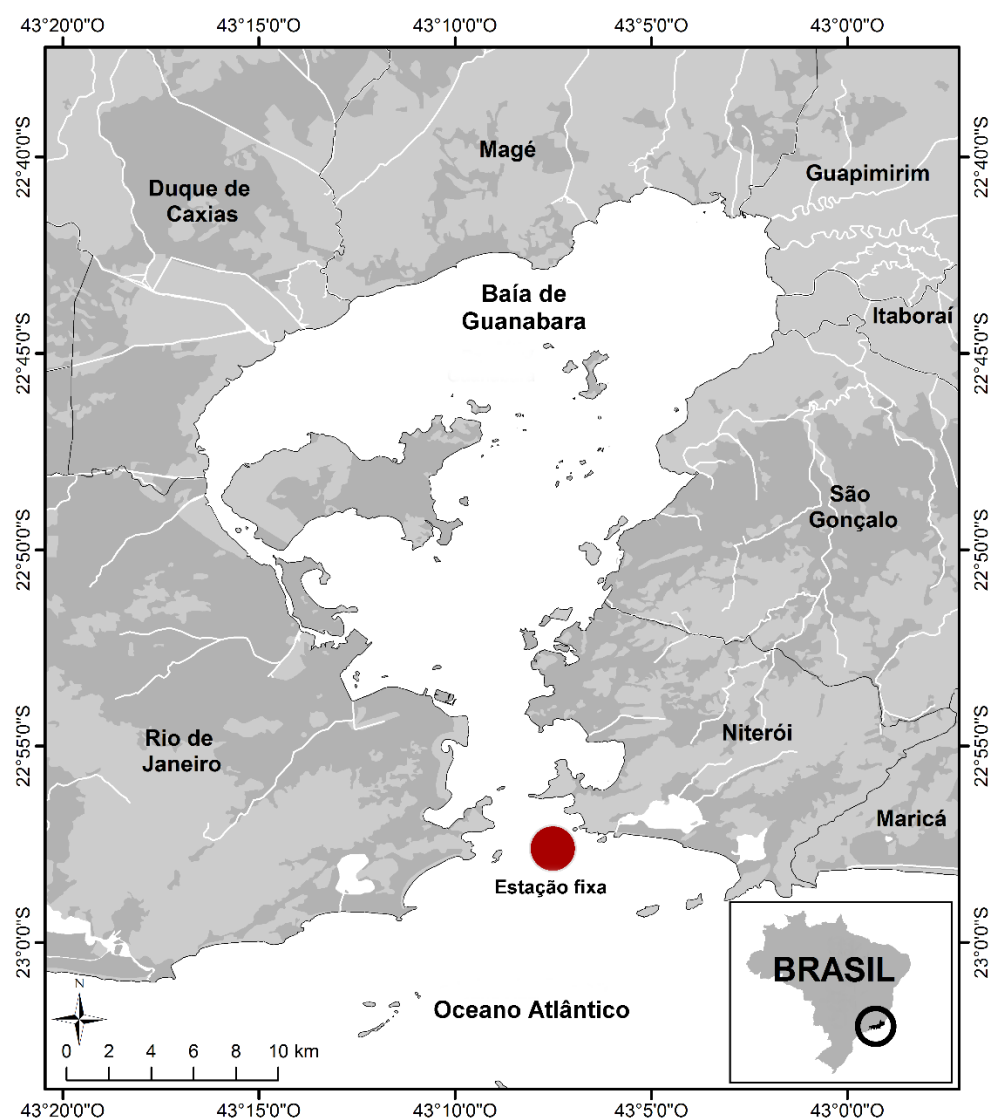


Figura 11. Localização do ponto de fundo para as coletas contínuas realizadas em abril/2014 e janeiro/2015.

5.2.

Materiais utilizados

(i) Padrões

- 1-hexacosanol ($\geq 97\%$ pureza, Sigma Aldrich)
- 1-nonadecanol (99% pureza, Sigma Aldrich)
- 1-octadecanol ($\geq 99.5\%$ pureza, Sigma Aldrich)
- 1-tetracosanol ($\geq 99\%$ pureza, Sigma Aldrich)
- 24-etilcolest-5,22E-dien-3 β -ol (95% pureza, Sigma Aldrich)
- 24-etilcolest-5-en-3 β -ol (98% pureza, Sigma Aldrich)
- 24-metilcolest-5-en-3 β -ol (ca. 65% pureza, Sigma Aldrich)
- 24-metilcolest-5,22-dien-3 β -ol (Sigma Aldrich)
- 5 α -androstan-3 β -ol (98% pureza, Sigma Aldrich)
- 5 α -colest-3 β -ol (95% pureza, Sigma Aldrich)
- 5 α -colestano (99% pureza, Sigma Aldrich)
- 5 β -colest-3 α -ol ($> 95\%$ pureza mínima, Sigma Aldrich)
- 5 β -colest-3 β -ol ($> 98\%$ pureza mínima, Sigma Aldrich)
- 5 β -colest-ona (Sigma Aldrich)
- Ácido 15-metilhexadecanóico (C17i FA, $\geq 98\%$ pureza, Matreya)
- Ácido glutâmico (USGS 40 e/ou USGS 41)
- Ácido tricosanóico (99% pureza, Matreya)
- Colest-5-en-3 β -ol (94% pureza, Sigma Aldrich)
- *Long chain fatty acid methyl ester, quantitative mixture* (C24:0, C26:0, C28:0, C30:0, C32:0)
- L- α -fosfatidilcolina ($\geq 99\%$ pureza, Sigma Aldrich)
- Metil 14-metilhexadecanoato (C17a FA, $\geq 98\%$ pureza, Matreya)
- Metil araquidato ($\geq 99\%$ pureza, Sigma Aldrich)
- Metil heneicosanoato (99% pureza, Sigma Aldrich)
- Nonadecanoato de metila ($\geq 98\%$ pureza, Sigma Aldrich)
- *Sterol mix* (β -sitosterol 99,9%, pureza; campesterol, 99,3% pureza; colesterol, 99,9% pureza; nonadecanol, 99% pureza; fitol, 99,6% pureza; tetracosanol, 99,6% pureza; tetradecanol, 97,7% pureza; 5- α -colestano, 98,9% pureza; 5 α -androstan-3 β -ol; Sigma Aldrich) – *mix* utilizado no VIMS
- Supelco® 37 component FAME Mix (Sigma Aldrich)
- Tetracosano-d₅₀ (n-C₂₄d, 98% pureza, Sigma Aldrich).
- Ureia (Elementar Americas, Inc., product # B2174)

(ii) Solventes

- Acetado de etila. (99,7% pureza, Sigma Aldrich)
- Acetona (99,8% pureza, Qhemis)
- Acetonitrila (99,8% pureza, Mallinckrodt)
- Clorofórmio (99,8% pureza, J. T. Baker)
- Diclorometano (99,9% pureza, Mallinckrodt)
- Metanol (99,96% pureza, J. T. Baker)
- *n*-hexano (95% pureza, Mallinckrodt),
- Tolueno (99,8% pureza, J. T. Baker)

(iii) Reagentes

- N,O-bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida (BSTFA, Supelco)
- Sílica (sílica gel 60, 0.063-0.200 mm, Merck)
- Sulfato de sódio anidro (> 99% pureza, Sigma Aldrich)
- Trifluoreto de boro - metanol (BF₃ – metanol 10% m/m; Sigma Aldrich)

(iv) Equipamentos

- *Accelerated Solvent Extractor* - ASE 200 da Dionex.
- Analisador de carbono/nitrogênio Flash EA 1112 acoplado ao espectrômetro de massas de razão isotópica (IRMS) Delta V Plus ambos da Thermo Scientific (EA-IRMS)
- Analisador Elementar –Flash 2000 da CE Elantech (equipamento utilizado no VIMS).
- Balança analítica - Precisão: $\pm 0,001$ g. AE 200 da Mettler Toledo.
- Bomba de filtração *in situ*. McLane, modelo LTV-08
- Cromatógrafo de fase gasosa acoplado a espectrômetro de massas, GC/MS - GG: Trace GC Ultra, MS: ISQ com amostrador automático (injector PTV) e TriPlus da Thermo Scientific. Com coluna para cromatografia gasosa de alta resolução DB-5MS, largura de 30 m, diâmetro de 0,25 mm, filme de 0,25 μ m e limites de temperatura entre 60 e 350 °C da Agilent J&W GC Columns, Agilent Technologies.
- Cromatógrafo de fase gasosa acoplado a espectrômetro de massas, GC/MS: Agilent 7890A GC 5975C MS. Com coluna para cromatografia gasosa de alta resolução DB-5MS, largura de 30 m, diâmetro de 0,32 mm, filme de 0,25 μ m e limites de temperatura entre 60 e 350 °C da Agilent J&W GC Columns, Agilent Technologies (equipamento utilizado no VIMS).

- Cromatógrafo de fase gasosa com detector de ionização por chama, GC/FID – Thermo Focus GC com amostrador automático (injetor capilar). Com coluna para cromatografia gasosa de alta resolução para ácidos graxos DB-23 ((50%-Cyanopropyl)-methylpolysiloxane), largura de 60 m, diâmetro de 0,25 mm, filme de 0,25 μ m e limites de temperatura entre 40 e 240 °C da Agilent J&W GC Columns, Agilent Technologies.
- Cromatógrafo de fase gasosa com detector de ionização por chama, GC/FID – HP 5890 Series II. Com coluna para cromatografia gasosa de alta resolução para ácidos graxos DB-23 ((50%-Cyanopropyl)-methylpolysiloxane), largura de 60 m, diâmetro de 0,250 mm, filme de 0,25 μ m e limites de temperatura entre 40 e 240 °C da Agilent J&W GC Columns, Agilent Technologies (equipamento utilizado no VIMS).
- Espectrômetro de massas de razão isotópica (IRMS) Delta V da Thermo Fisher equipado com uma interface Conflo IV para análises de fluxo contínuo e acoplado a um analisador de carbono/nitrogênio Costech EA modelo 4010.
- Estufa - Estufa de secagem e esterilização. Modelo: SL-100/27 da SOLAB.
- Evaporador Rotatório - Evaporador rotatório com controlador de vácuo e bomba de vácuo. Modelo: R-215 com V-850 e V-700 da Buchi.
- Freezer - Freezer Flex. Modelo: BVR28/220. Whirlpool S. A da Brastemp.
- Microbalança - Precisão: $\pm 0,01$ mg. AT261 da Mettler Toledo.
- Termoreator - Reacti-Vap Evaporator (27-port). Modelo: 18826 da Thermo Scientific.
- Ultrassom. Ultrassom 5210 da Branson.

5.3.

Descontaminação do material

Toda a vidraria utilizada para a determinação de esteróis, *n*-álcoois, ácidos graxos, e PLFA passou por processo de lavagem com solução de Detertec® 10% e água corrente; rinsagem com água destilada; secagem em estufa a 60 °C; e descontaminação em mufla a 450 °C por no mínimo 6 horas. Já os materiais plásticos e metálicos foram descontaminados com solventes orgânicos (acetona e diclorometano), conforme suas necessidades. As células de extração do ASE foram sonicadas na lavagem e descontaminadas com acetona rinsando três vezes. Todos os reagentes utilizados foram preparados das seguintes formas:

- Sulfato de sódio anidro p.a (Na_2SO_4): descontaminado em mufla a 450° C durante 6 horas. Mantido em estufa a 70 °C e resfriado em dissecador antes de ser utilizado.
- Sílica Gel 60 - SiO_2 (0,063-0,200 mm): descontaminada através de refluxo com diclorometano. Ativada em estufa a 120 °C por 3 horas. Mantida em estufa a 70 °C e resfriada em dissecador antes de ser utilizada. Quando necessário, a sílica ativada foi desativada a 5% com água ultrapura, sendo homogeneizada utilizando o sistema de rotação do evaporador rotatório.
- Filtros de fibra de vidro de 142 e 47 mm: foram lavados com água destilada, secos em estufa à 60°C e em seguida descontaminados em mufla à 450°C por 6 horas. Após este procedimento todos os filtros foram pesados e colocados individualmente em envelopes de papel alumínio fechados para evitar contaminação até serem utilizados na filtração das amostras.
- Lã de vidro: descontaminada em mufla a 450° C durante 6 horas.

5.4.

Testes metodológicos

(i) Teste de coluna para esteróis e *n*-álcoois

Foi implementada no LabMAM uma metodologia diferente da utilizada nos laboratórios do *Virginia Institute of Marine Science* (VIMS), sob supervisão da Dra. Elizabeth Canuel (Canuel e Martens, 1993). A metodologia adotada foi a utilizada por Basse *et al.* (2014). Esta metodologia como na de Canuel e Martens (1993) consiste na separação das classes de compostos por cromatografia em coluna. A diferença entre as metodologias se dá nos solventes utilizados para realizar a eluição dos componentes. Os solventes utilizados para cada fração foram: *n*-hexano, para os hidrocarbonetos alifáticos (F1); *n*-hexano:diclorometano (1:2, v/v), para os lipídios menos polares (F2) e diclorometano:metanol (1:1, v/v), para os esteróis/ *n*-álcoois. Os testes foram realizados com diferentes volumes de eluição (5 e 8 mL). A avaliação dos resultados obtidos foi qualitativa, utilizando os cromatogramas de ambos os testes. Não houve diferenças nos volumes de eluição das frações, sendo escolhido trabalhar com um volume de 5 mL para evitar desperdícios de solvente.

(ii) Teste de recuperação para ácidos graxos

Foi realizado um teste de recuperação para ácidos graxos para verificar a calibração da coluna de *clean up* e também a resposta da coluna DB-23, já que este é um procedimento novo na rotina do laboratório. Foram utilizadas quatro amostras de branco contendo apenas os padrões sub-rogados C₁₉ e C₂₁ FAME, ambos na concentração de 2,5 ng μL^{-1} . As amostras foram saponificadas e as frações ácidas resultantes foram metiladas (maiores detalhes nos procedimentos de saponificação e metilação podem ser encontrados no item 4.6). Após a metilação, as frações SAP-A foram purificadas através de cromatografia de adsorção com sílica gel, seguindo a metodologia descrita em Canuel e Martens (1993). A fração de interesse foi eluída com 5 mL de 5% acetato em metila em *n*-hexano e 5 mL de 10% acetato em metila em *n*-hexano. Foi utilizado o padrão tetracosano-d₅₀ como padrão interno. A recuperação dos testes teve um valor médio de $56,35 \pm 0,13 \%$, mostrando a eficiência no método adotado.

(iii) Implementação do método para análise de PLFA

Foram realizados testes de coluna para determinar qual método seria o mais adequado para separar a fração polar das demais frações da amostra. Os métodos testados foram os de Close *et al.* (2014) e Guckert *et al.* (1985). Para os testes foi utilizado o padrão sub-rogado, nonadecanoato de metila e o padrão de fosfolípido L- α -fosfatidilcolina. Os testes foram feitos separadamente, não havendo mistura entre o padrão sub-rogado e o de fosfolípido, pois este contém ácidos graxos que poderiam sobrepor o que se encontra no padrão sub-rogado. O padrão L- α -fosfatidilcolina, é um composto obtido da soja, contém em sua composição os ácidos C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3 em concentrações acima de 4%, além de outros ácidos em menor porcentagem.

Para o teste metodológico de Guckert *et al.* (1985), as eluições das frações desejadas foram realizadas na seguinte ordem: os lipídios neutros (F1) com 10 mL de clorofórmio; os glicolipídios (F2) com 10 mL de acetona e os fosfolipídios (F3) com duas passagens de 10 mL de metanol. Já para o teste metodológico de Close *et al.* (2014) as eluições respeitaram a seguinte ordem: lipídios neutros (F1) com 10 mL de solução de 75% *n*-hexano:25% acetato de etila (v/v); os glicolipídios (F2) com 10 mL de solução de 75% acetato de etila:25% metanol (v/v) e os fosfolipídios (F3) com 10 mL de metanol. Nessas metodologias, as frações F1 e F2 são combinadas. As amostras foram saponificadas e as frações ácidas (SAP-A) resultantes foram metiladas. A fração ácida dos fosfolipídios foi

identificada como SAP-A polar. Os extratos obtidos foram purificados através de cromatografia em coluna (Canuel e Martens, 1993).

O teste metodológico de Close *et al.* (2014) apresentou recuperação de $20,5 \pm 7,8$ % para o padrão de fosfolipídio e de $33,7 \pm 7,4$ % para o padrão sub-rogado. Já o teste metodológico de Guckert *et al.* (1985) apresentou melhores valores de recuperação, com $24,9 \pm 4,3$ % para o padrão de fosfolipídio e de $50,1 \pm 4,4$ % para os padrões sub-rogados. Os valores de recuperação do padrão de fosfolipídio não foram muito bons devido à dificuldade em se trabalhar com o próprio, visto que este padrão possui em sua composição muitos ácidos graxos. Com base nos resultados obtidos, a metodologia escolhida foi a de Guckert *et al.* (1985). Esta metodologia será aplicada somente nas amostras do fundeio realizado na Baía de Guanabara.

5.5.

Determinação da composição elementar (COT e NT) e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) da matéria orgânica

A determinação da composição elementar e isotópica da MO de ambas as amostragens do transecto realizado na BG foi realizada em colaboração com o Dr. Stephen Macko, da Universidade da Virgínia/EUA. Os métodos utilizados seguiram os já utilizados em outros trabalhos em colaboração com esse grupo (Kalas *et al.*, 2009). Já as análises referentes às amostragens do fundeio na BG, foram realizadas da seguinte forma: amostragem de abril/2014, análises realizadas no VIMS com colaboração da Dra. Elizabeth Canuel; e amostragem de janeiro/2015, realizadas no LabMAM.

O material orgânico em suspensão (MPS) foi determinado gravimetricamente ($\pm 0,01$ mg). Os filtros foram subamostrados através da retirada de subamostras ($\sim 2 \text{ cm}^2$) e analisados independentemente. Os teores de COP e NT foram medidos em um analisador elementar, após tratamento prévio com vapores de ácido clorídrico concentrado por 24h para remoção do carbono inorgânico (Hedges e Stern, 1984). O resultado final representou a média das análises e a quantificação foi realizada pelo fator de resposta relativo ao padrão cistina (amostras do transecto) e ácido aspártico (amostras do fundeio). A precisão das análises do COP e NT foram melhores que 10%.

As composições isotópicas de carbono e nitrogênio na *bulk* da matéria orgânica particulada foram analisadas em subamostras ($\sim 2 \text{ cm}^2$) adicionais de cada filtro. Os resíduos de carbonatos livres das subamostras foram convertidos em CO_2 , N_2 e H_2O em uma coluna catalítica com excesso de oxigênio puro, em

analisador elementar. A água foi removida em uma armadilha de perclorato de magnésio, e os demais gases foram direcionados a um espectrômetro de massas de razão isotópica. Os valores de isótopos de C e N seguiram a notação delta, ou seja: $\delta^N E = [R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}} - 1] \times 10^3 (\text{‰})$, onde N é o isótopo pesado do elemento E e R é a razão de abundância entre os isótopos pesados e leves ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) daquele elemento. Foi usado o padrão USGS40 (ácido L-glutâmico) para a calibração dos instrumentos e os resultados finais foram expressos relativos a Pee Dee (Belemnite) para $\delta^{13}\text{C}$ e N_2 atmosférico para $\delta^{15}\text{N}$. A precisão das análises das replicatas foram de $\pm 0,1\text{‰}$.

Devido à problemas operacionais, não foi possível determinar os valores de $\delta^{15}\text{N}$ para as amostras da segunda campanha do fundeio na BG.

5.6. Determinação dos marcadores moleculares

Para as amostras obtidas no transecto, um grupo de 11 n -álcoois e 13 esteróis foram determinados por cromatografia em fase gasosa acoplada com espectrometria de massas (GC/MS) e 35 ácidos graxos, por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama (GC/FID). Já para as amostras obtidas no fundeio, foram determinados um grupo de 11 n -álcoois, 13 esteróis, 44 ácidos graxos e 41 fosfolipídios. Os procedimentos analíticos adotados seguiram os publicados em outros estudos (Carreira *et al.*, 2015; Rada *et al.*, 2016). Os procedimentos são basicamente subdivididos em três etapas: extração, separação das classes de compostos e identificação/quantificação. Os procedimentos utilizados nas amostras do transecto e do fundeio apresentaram algumas diferenças (Fig. 12 e 13).

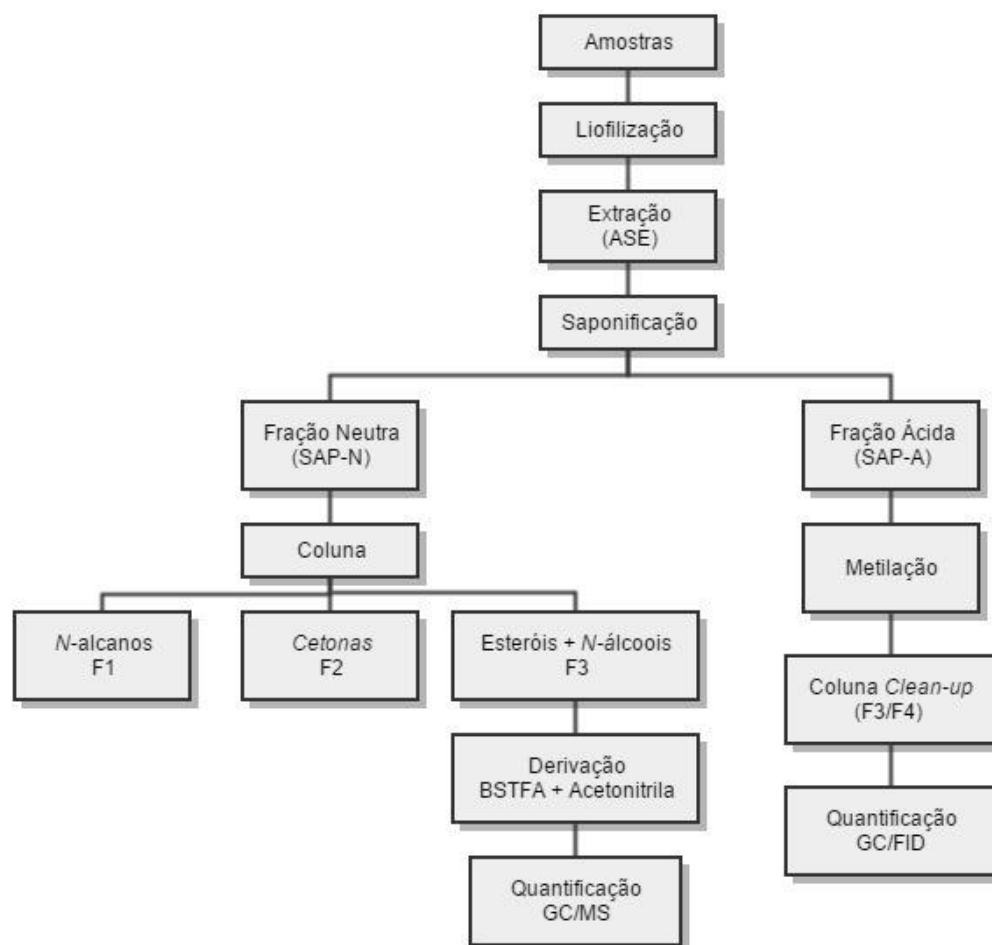


Figura 12. Fluxograma do método analítico empregado para as amostras obtidas no transecto realizado na Baía de Guanabara.

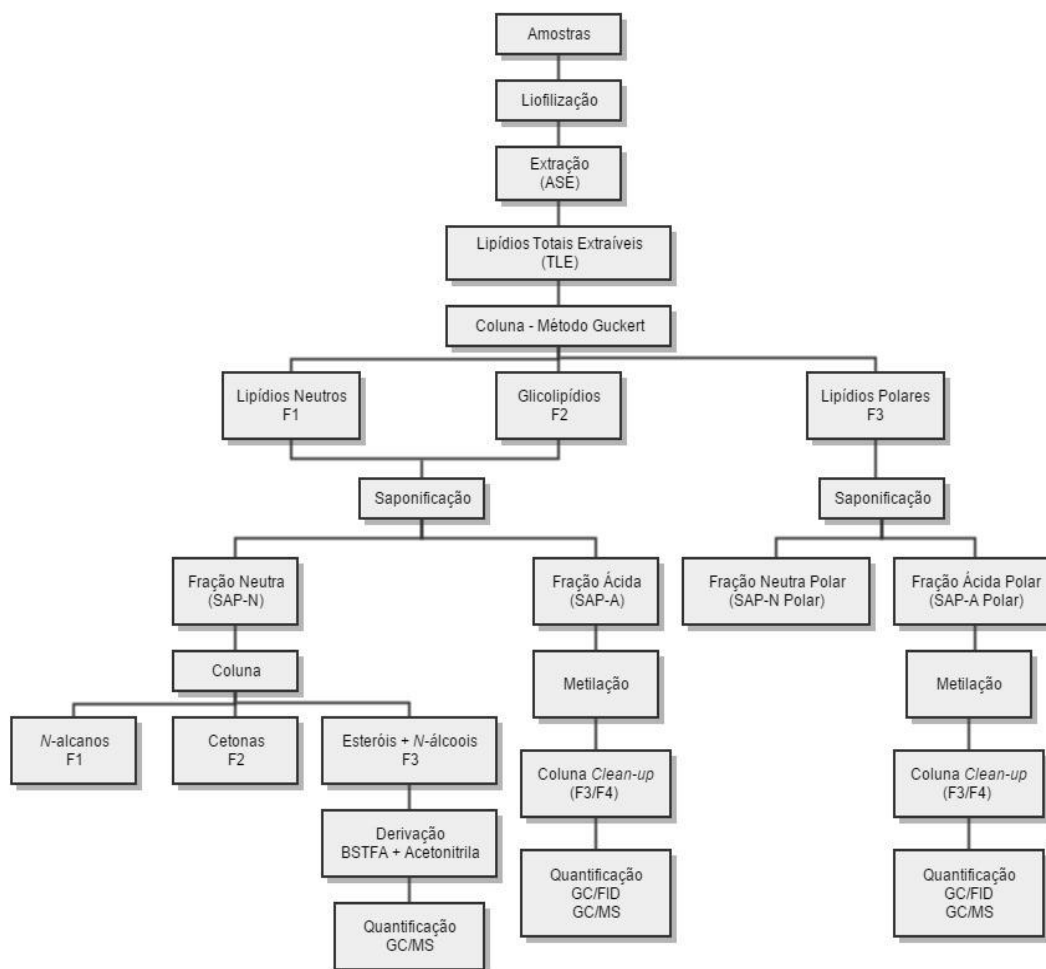


Figura 13. Fluxograma dos procedimentos empregados nas amostras obtidas no fundeiro realizado na Baía de Guanabara.

5.6.1.

Extração, saponificação e purificação de extratos brutos

Os filtros grandes (142 mm) foram liofilizados por 48 h e extraídos, seguindo metodologia modificada de Bligh e Dyer (1959), com diclorometano/metanol (9:1, v/v) usando um Extrator Acelerado por Solvente ASE-200 (Dionex®) a 80 °C e 1500 psi (2 x 8 min ciclos), depois da adição de padrões sub-rogados. Os padrões sub-rogados utilizados em todas as amostragens foram o androstanol (5 α -androstan-3 β -ol), nonadecanoato de metila (C₁₉- ácido graxo metil éster ou C₁₉-FAME) e 1-nonadecanol (C₁₉-álcool), com exceção do metil araquidato (C₁₄OH – C₂₀ FA) que foi utilizado somente nas amostras do fundeiro de abril/2014. Após extração, os extratos obtidos (Fig. 14) foram reduzidos para um volume de 4 mL com diclorometano (incluindo

rinsagens) através de um evaporador rotatório, sendo armazenados, sob atmosfera de N_2 , em freezer $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a análise.

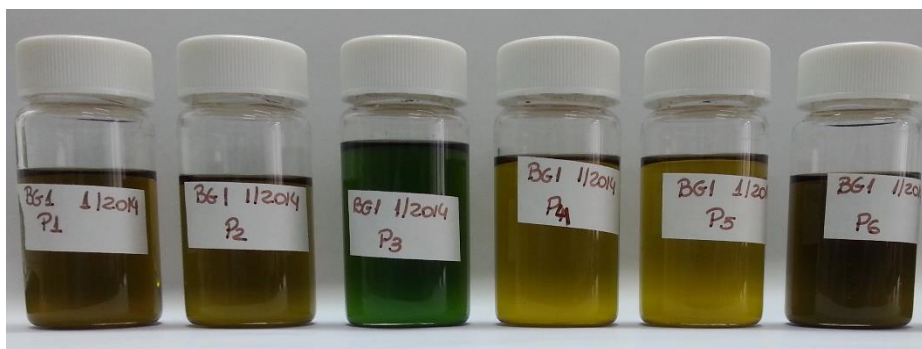


Figura 14. Extratos das amostras do transecto de janeiro/2014.

Foi realizado a etapa de partição somente nas amostras analisadas nos laboratórios do VIMS (fundeio de abril/2014). O método utilizado foi o de Bligh e Dyer (1959), que é calculado sabendo o volume total dos solventes no final da extração no ASE. Para retirada do metanol aplicou-se às amostras o processo de *salting out* com solução salina na proporção 1,0:1,0:0,9 (v/v) de diclorometano/metanol/solução aquosa de cloreto de sódio 20 %. Para atingir tal proporção, sabe-se que o método utilizado no ASE utiliza uma mistura nas proporções de 90% e 10%, dos solventes diclorometano e metanol, respectivamente. Sendo assim, os volumes de cada extrato obtido foram tomados e através destes valores fez-se uma estimativa do volume de cada solvente nos extratos obtidos. Dessa forma, foi possível adicionar metanol suficiente para que a mistura final tivesse uma proporção de diclorometano/metanol (1:1; v/v), e assim, através do volume final desta solução foi adicionado volume suficiente da solução aquosa de cloreto de sódio 20% para atingir 90% desse volume. Esta etapa foi realizada em funis de separação de vidro de 250 mL previamente muflados e descontaminados com *n*-hexano. Os extratos contendo as misturas foram agitados vigorosamente por 2 min e a pressão liberada de tempo em tempo, até que não houvesse mais a formação de gases. Os funis foram deixados em repouso de aproximadamente 50 min para que a separação se desse por completo. A fase orgânica (fase inferior) é coletada e a extração é retomada adicionando-se 60 mL de *n*-hexano. A fase aquosa (fase inferior), que contém os sais inorgânicos, é descartada e a fase superior (fase orgânica) é recolhida junto com a fase orgânica inicial. Aos extratos obtidos são adicionados sulfato de sódio anidro para remover qualquer traço de água residual. Os extratos foram armazenados em freezer *overnight* e

posteriormente reduzidos à 1mL por turbo-evaporação e armazenados em freezer.

O teor de lipídios extraídos (TLE), foi obtido somente para as amostras do fundeio. O TLE constitui a quantidade de lipídios separados da matriz da amostra após a etapa da extração orgânica. Os extratos obtidos foram secos sob fluxo suave de N₂ e seus volumes retomados a 500 µL com diclorometano. O TLE foi determinado gravimetricamente ($\pm 0,01$ mg) pela pesagem de alíquotas do extrato (8-10 µL) após evaporação do solvente com aquecimento suave. Pelo menos três repetições das pesagens foram realizadas para obtenção de uma média de massa de TLE (mg) com um coeficiente de variação menor que 10 %.

Foi realizado, somente nas amostras do fundeio, o procedimento de separação dos lipídios neutro, glicolipídios e polares através da metodologia reportada por Guckert *et al.* (1985). Nesta metodologia, a fase estacionária utilizada foi de 1 g de sílica gel (0,063-0,200 mm) completamente ativada. Solventes com diferentes polaridades foram utilizados como fase móvel durante a separação das classes dos lipídios, na seguinte ordem: para os lipídios neutros (F1), 10 mL de clorofórmio; para os glicolipídios (F2), 10 mL de acetona e para os fosfolipídios (F3), 2 eluições com 10 mL de metanol. As frações contendo os lipídios neutros e glicolipídios foram coletadas juntas (F1/F2). Todas as frações foram concentradas e armazenadas a - 20 °C até análise.

Os extratos totais obtidos foram submetidos à etapa de saponificação. Os extratos foram secos sob atmosfera inerte de N₂, e hidrolisado usando 3 mL de solução aquosa de KOH (1 mol L⁻¹) em metanol (110°C por 2 h). A reação foi interrompida com um banho de gelo. Os lipídios neutros foram recuperados da extração com 5 mL de *n*-hexano (3 repetições) e 5 mL de água ultrapura em pH >12. Os ácidos graxos foram recuperados dos resíduos do extrato saponificado a pH<2,0 (adição de 3 mL de HCl 3 mol L⁻¹) usando 5 mL de *n*-hexano (3 repetições).

Ao final da etapa de hidrólise alcalina, a fração SAP-N do extrato polar foi descartada e à fração SAP-A polar, das amostras do fundeio, foi adicionada padrão sub-rogado: C₂₃FA às amostras de abril/2014 e C₁₉FA às amostras de janeiro/2015. A adição do padrão sub-rogado ao final da saponificação dos extratos polares se deve ao fato de não haver padrões sub-rogados polares, sendo todos os padrões sub-rogados adicionados anteriormente à extração recuperados ao final das análises na fração neutra/glicolipídios. Por esse motivo foi necessário adicionar o padrão sub-rogado referente ao ácido graxo ao final da extração da fração SAP-A Polar, para poder obter ao final das análises sua

recuperação analítica. Às frações isoladas (neutra e ácida) foi adicionado sulfato de sódio ativado para a retirada de traços de água dos extratos e, em seguida, as frações foram estocadas a -20 °C até análise.

5.6.2.

Processamento da fração neutra (SAP-N)

As etapas descritas a seguir foram realizadas somente na fração neutra das amostras do transecto, nas frações neutras do extrato dos lipídios neutro/glicolipídios das amostras do fundeio. As frações neutras do extrato polar do fundeio não são utilizadas para nenhuma análise, sendo descartadas.

A fração neutra foi submetida à separação das classes de compostos por cromatografia em coluna. Foi utilizada coluna de vidro (1 cm de diâmetro interno, 30 cm de comprimento) (Fig. 15), previamente descontaminada, e de sílica gel como fase estacionária. Primeiramente adicionou-se lã de vidro na extremidade da coluna, para evitar a saída da sílica e em seguida foi transferido lentamente 1 g de sílica-gel desativada a 5% (p/v) utilizando *n*-hexano para auxiliar no empacotamento da coluna. A eluição dos componentes da fração neutra foi realizada com uma série de solventes com polaridades crescentes: os hidrocarbonetos alifáticos (F1) foram eluídos com 5 mL de *n*-hexano, os lipídios menos polares (F2) com 5 mL de *n*-hexano/diclorometano (1:2, v/v) e os esteróis/ *n*-álcoois (F3) com 5 mL de diclorometano/metanol (1:1, v/v). O método empregado no VIMS (Canuel e Martens, 1993) utilizava diferentes solventes nas eluições, sendo F1 eluído com 10 mL de *n*-hexano mais com 5 mL de uma solução 25% de tolueno em hexano; F2 com 5 mL das soluções de 5 e 10% de acetato de etila em hexano, e F3 com 5 mL das soluções de 15 e 20% de acetato de etila em hexano. As frações recolhidas foram reduzidas de volume utilizando um evaporador rotatório e armazenadas a -20 °C até a análise. Nesta tese somente foi utilizada a fração F3, já que as demais frações não faziam parte dos objetivos. Foi observado que a fração F3 não apresenta cetonas, pois estas se encontram presentes na fração F2.

Os esteróis e *n*-álcoois foram submetidos à reação de derivação. Primeiramente, a fração F3 foi levada à secura sob fluxo suave de N₂, em seguida foram adicionados 100 µL de acetonitrila e 100 µL do reagente BSTFA-TMCS 99:1, sendo colocada para reagir a 70 °C durante 1 h no termoreator. Após a reação, as amostras foram levadas novamente à secura, para remoção do excesso de reagente, sendo retomadas a 100 µL de diclorometano. Foi

adicionado quantidade conhecida do 5 α -colestano (colestano) como padrão interno de quantificação à todas as amostras.



Figura 15. Colunas de vidro utilizadas no trabalho

Esteróis e *n*-álcoois derivatizados foram determinados por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa. Uma coluna do tipo Agilent J&WDB-5 (5% metil-fenil siloxano, 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m filme) foi usada com hélio como gás de arraste (mantido em taxa de fluxo constante de 1,4 mL min⁻¹). Os equipamentos e os programas de temperatura do forno utilizados nas diferentes instituições se encontram descritos nas tabelas 7 e 8. O sistema GC/MS operou nos modos de ionização de elétron (EI) (70 eV) e varredura completa (*m/z* 50-550). A quantificação no GC/MS foi realizada usando uma curva de calibração (0,1 a 5 ng μ L⁻¹) com padrões comerciais (1-octadecanol, 1-nonadecanol, 1-tetracosanol, 1-hexacosanol, 5 β -colestano-3 β -ol, colest-5-en-3 β -ol, 5 α -colestano-3 β -ol, 24-etilcolest-5,22-dien-3 β -ol, 24-etilcolest-5-en-3 β -ol, 24-metilcolest-5,22-dien-3 β -ol, 24-metilcolest-5-en-3 β -ol, 5 β -colestano-ona e androstan-3 β -ol) e considerando as áreas dos picos dos íons chaves (*m/z* 69,3; 83,4; 129,3; 215,5; 217; 231,5; 333,5 ou 370,5 para esteróis e *m/z* de 103,3 para *n*-álcoois e fitol) e pelos fatores de resposta relativa vs. o padrão interno 5 α -colestano (*m/z* 217). Fatores de resposta semelhantes aos dos íons chaves foram assumidos para compostos estruturalmente relacionados, para os quais não haviam padrões disponíveis. A identificação do componente no GC/MS foi

baseada em espectros de varredura completa, obtidos através dos padrões disponíveis (ver acima) ou por comparação com espectros reportados na literatura para outros compostos.

Tabela 7. Condições cromatográficas estabelecidas na determinação dos esteróis/*n*-álcoois utilizando GC/MS no LabMAM.

Equipamento	Trace GC Ultra - ISQ com injetor automático TriPlus (<i>Thermo SCIENTIFIC</i>)
Coluna	Coluna de alta resolução DB-5MS, de 30 m de largura, com diâmetro de 0,25 mm e filme de 0,25 μm (<i>Agilent J&W GC Columns</i>) Volume de injeção de 2 μL . 1,3 μL sob um fluxo de fenda de 80 mL min^{-1} a 60 °C e 70 KPa
Gases	
Arraste	Hélio (mantido em taxa de fluxo constante de 1,4 mL min^{-1})
Temperatura	
Injetor	60 °C
Detector	280 °C
Coluna	Em batelada até 50 min de tempo de retenção e temperatura progressiva de 60 °C por 1 min, de 60 para 220 °C a 20 °C min^{-1} , até 280 °C a 1 °C min^{-1} e, finalmente, para 300 °C a 20 °C min^{-1} com uma rampa isotérmica de 5 min.

Tabela 8. Condições cromatográficas estabelecidas na determinação dos esteróis/*n*-álcoois utilizando GC/MS no VIMS.

Equipamento	Agilent 7890A GC 5975C MS com injeção <i>on-column</i>
Coluna	Coluna de alta resolução DB-5MS, de 30 m de largura, com diâmetro de 0,32 mm e filme de 0,25 μm (<i>Agilent J&W GC Columns</i>). Volume de injeção de 1 μL .
Gases	
Arraste	Hélio
Temperatura	
Injetor	100 °C
Detector	310 °C
Coluna	170 °C a 30°C min^{-1} , de 170 para 310 °C a 3 °C min^{-1} , e, finalmente, para 0 °C a 0 °C min^{-1}

5.6.3. Processamento da fração ácida (SAP-A)

Os ácidos graxos da fração ácida foram convertidos à ésteres metílicos através de reação com solução 3% de trifluoreto de boro em metanol ($\text{BF}_3\text{-MeOH}$). Inicialmente a amostra foi levada à secura com fluxo suave de N_2 e a ela foram adicionados 3 mL de 3% $\text{BF}_3\text{-MeOH}$, sendo em seguida levados a reação por 1h a 85 °C no termoreator. A fração de interesse foi recuperada através três extrações sucessivas com 5 mL de *n*-hexano. Ao final das extrações as amostras foram tratadas com sulfato de sódio ativado para remoção de traços de água dos extratos e, em seguida, foram estocadas a -20 °C *overnight*. Uma etapa adicional de purificação da fração ácida foi realizada para remover interferentes, através de cromatografia de adsorção em sílica-gel seguindo a metodologia reportada por Canuel e Martens (1993). Nesta metodologia, as frações são eluídas na seguinte ordem: a primeira fração (F1) com 10 mL de *n*-hexano, a segunda (F2) com 5 mL de 25% de tolueno em *n*-hexano, a terceira (F3) com 5 mL de 5% acetato de metila em *n*-hexano e a quarta (F4) com 5 mL de 10% acetato de metila em *n*-hexano. As duas primeiras frações (F1/F2) foram descartadas e as demais (F3/F4) foram recolhidas juntas. As amostras foram levadas novamente à secura, sendo retomadas com volume conhecido de diclorometano. Foram utilizados como padrão interno os padrões metil heneicosanoato, nas amostras de abril/2014 do fundeio, e o tetracosano- d_{50} , nas demais amostras.

Ácidos graxos como derivados de metil-ésteres foram determinados por cromatografia gasosa/detector de ionização por chama. Uma coluna do tipo Agilent J&WDB-23 (50%-Cianopropil)-metilpolisiloxano, 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm filme) foi usada com hélio como gás de arraste (mantido em taxa de fluxo constante de 1,4 mL min⁻¹). Os equipamentos e os programas de temperatura do forno utilizados nas diferentes instituições se encontram descritos nas tabelas 9 e 10 A quantificação no GC/FID foi realizada utilizando uma curva de calibração (500 ng mL⁻¹ a 50.000 ng mL⁻¹) com padrões comerciais (Supelco® 37 Components FAME Mix e nonadecanoato de metila) e pelos fatores de resposta relativo vs. os padrões internos tetracosano- d_{50} e metil heneicosanoato (amostras de abril/2014 do fundeio). Outros ácidos graxos que não estavam incluídos na mistura dos padrões foram quantificados usando fatores de resposta aos compostos com estruturas semelhantes.

Tabela 9. Condições cromatográficas estabelecidas na determinação dos ácidos graxos e PLFAs utilizando GC/FID no LabMAM.

Equipamento	Cromatógrafo de fase gasosa com detector de ionização por chama, GC/FID – Thermo Focus GC com amostrador automático (injetor capilar). Injeção tipo <i>splitless</i> .
Coluna	coluna de alta resolução para ácidos graxos DB-23 ((50%-Cyanopropyl)-methylpolysiloxane), de 60 m de largura, com diâmetro de 0,25 mm e filme de 0,25 μm (<i>Agilent J&W GC Columns</i>). Volume de injeção de 1 μL .
Gases	
Arraste	Hélio (fluxo contante de 1,4 mL min ⁻¹)
Make up	Nitrogênio
Detector	Ar, Hidrogênio
Temperatura	
Injetor	240 °C
Detector	280 °C
Coluna	170 °C a 30 °C min ⁻¹ , até 170 a 215 °C a 2 °C min ⁻¹ , e finalmente, para 240 °C a 20 °C min ⁻¹ .

Tabela 10. Condições cromatográficas estabelecidas na determinação dos ácidos graxos e PLFAs utilizando GC/FID no VIMS.

Equipamento	Hp 5890 Series II, com injeção <i>on-column</i> .
Coluna	coluna de alta resolução para ácidos graxos DB-23 ((50%-Cyanopropyl)-methylpolysiloxane), de 60 m de largura, com diâmetro de 0,25 mm e filme de 0,25 μm (<i>Agilent J&W GC Columns</i>). Volume de injeção de 1 μL .
Gases	
Arraste	Hélio (fluxo contante de 1,4 mL min ⁻¹)
Detector	Ar, Hidrogênio
Temperatura	
Injetor	60 °C
Detector	280 °C
Coluna	170 °C a 30 °C min ⁻¹ , até 170 a 215 °C a 2 °C min ⁻¹ , e finalmente, para 240 °C a 20 °C min ⁻¹ .

6

Resultados e Discussão

Parte I – Transecto na Baía de Guanabara

O trabalho realizado durante o transecto entre a Baía de Guanabara e o oceano costeiro se encontra publicado na revista *Pan-American Journal of Aquatic Sciences*, vol. 11, n. 4, pg. 276-291, 2017.

6.1. Resultados

6.1.1. Temperatura da água e perfis de salinidade

A temperatura média da coluna d'água no verão (jan/2014) e no outono (maio/2014) foi de $17,2 \pm 2,7$ °C e $20,4 \pm 2,3$ °C. A salinidade teve um valor médio de $35,0 \pm 0,8$ para ambas as campanhas. Foi observado um aumento generalizado da temperatura e uma diminuição da salinidade em direção às profundidades inferiores para todas as estações em ambas as campanhas (Fig. 16). Particularmente, para as estações mais profundas (5 e 6), localizadas fora da baía, essa diminuição vertical da salinidade que vai em direção a profundidades mais baixas foi devida à maior excursão *offshore* da pluma de saída do estuário durante as marés vazantes, como foi o caso para ambas as campanhas. Nessas estações externas, a pluma mistura-se com águas oceânicas, principalmente em níveis superficiais, reduzindo as diferenças de salinidade de cima para baixo. As estações 5 e 6 também apresentam uma maior gama de temperaturas de cima para baixo, em comparação com as outras estações, devido à maior presença de águas sub-superficiais oceânicas frias como discutido mais à frente.

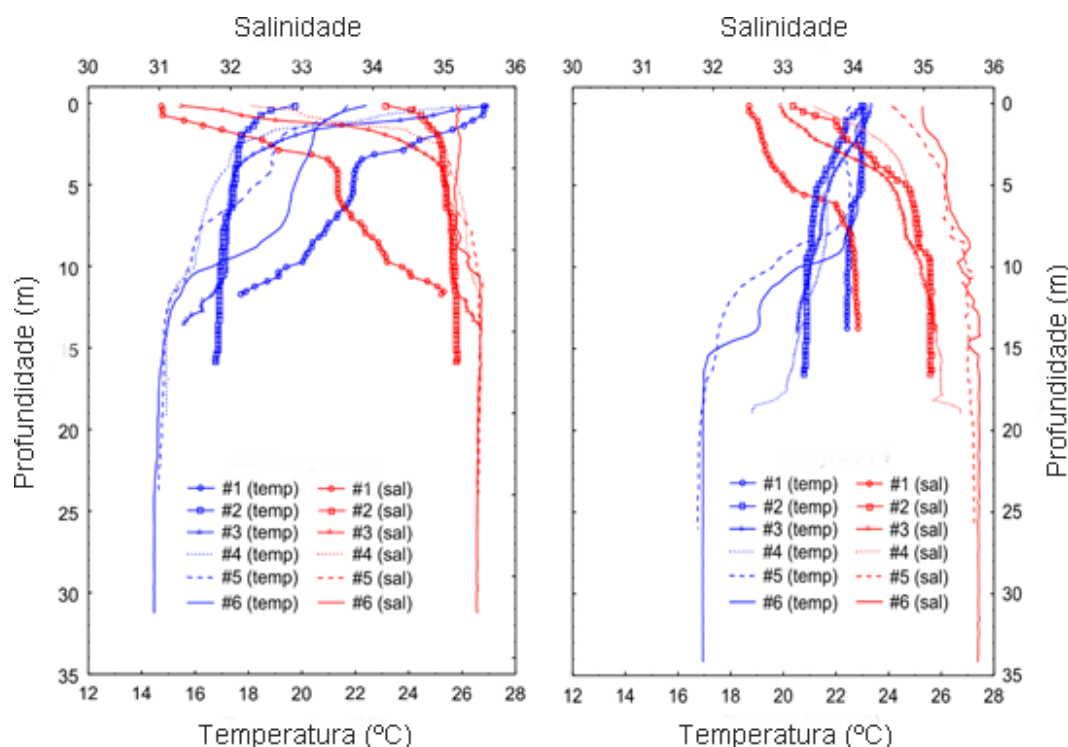


Figura 16. Temperatura e salinidade verticais durante as amostragens de janeiro/2014 e maio/2014.

6.1.2.

Propriedades do *bulk* das partículas em suspensão e matéria orgânica

Os dados para a matéria particulada em suspensão (MPS), carbono orgânico particulado (COP) e nitrogênio total (NT), razão molar C/N e composição isotópica da matéria orgânica se encontram nas tabelas 11 e 12. A média das concentrações e a variação de MPS em janeiro/2014 ($14,12 \pm 5,14$ mg L⁻¹ / 7,51 a 26,81 mg L⁻¹) foram mais baixas do que em maio/2014 ($21,61 \pm 7,26$ mg L⁻¹ / 11,90 a 39,07 mg L⁻¹). Em ambas as amostragens, os maiores valores de MPS foram observados nas estações dentro da baía (i.e., 1, 2 e 3) e nas profundidades de 1 m e 5 m na maioria dos casos.

A média e a variação do conteúdo de COP nas amostras de janeiro/2014 ($0,33 \pm 0,17$ mg L⁻¹, variando de 0,16 a 0,92 mg L⁻¹) foram muito similares aos valores observados em maio/2014 ($0,36 \pm 0,15$ mg L⁻¹, variando de 0,17 a 0,77 mg L⁻¹). Como observado para o MPS, as amostras de 1 m e 5 m das estações 1, 2, 3 e 4 tiveram concentrações de COP relativamente mais altas. Quando o COP é expresso em porcentagem de MPS, partículas de MO ligeiramente enriquecidas foram coletadas em janeiro/2014 ($2,4 \pm 1,1$ %) em comparação a maio/2014 ($1,6 \pm 0,38$ %). Uma correlação alta e positiva entre COP e NT foi

observada em ambas as campanhas (Fig. 17), sugerindo uma origem comum para ambos os elementos na matéria particulada em suspensão. A razão molar C/N foi bastante similar em ambas as amostragens ($6,1 \pm 0,5$ em jan/2014 e $5,8 \pm 0,5$ em maio/2014), com nenhuma tendência devido à posição na coluna d'água ao longo do transecto. Esses valores são tipicamente de MO planctônica e foram similares ao valor médio de C/N de $6,7 \pm 1,3$ observado nas amostras coletadas dentro da baía durante 2009/2010 (Kalas *et al.*, 2009).

A composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) do COP apresentou valores distintos nas duas amostragens (tabelas 11 e 12). Em janeiro/2014, a média de $\delta^{13}\text{C}$ foi de $-21,9 \pm 1,5$ ‰ ($-20,0$ a $-25,3$ ‰). Em maio/2014, por outro lado, valores enriquecidos de ^{13}C foram medidos, com $\delta^{13}\text{C}$ de $-17,8 \pm 1,2$ ‰ ($-16,2$ a $-19,7$ ‰). Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ também são diferentes entre as duas amostragens: $6,4 \pm 1,2$ ‰ ($4,6$ a $8,9$ ‰) em janeiro/2014 e $10,1 \pm 0,6$ ‰ ($8,8$ a $11,2$ ‰) em maio/2014. Não foi observada uma tendência clara para $\delta^{15}\text{N}$ em relação às estações no transecto na profundidade de amostragem.

Tabela 11. Matéria particulada em suspensão (MPS), carbono orgânico particulado (COP; mg L^{-1} e % de MPS), nitrogênio total (NT), razão molar C/N e composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) da matéria orgânica particulada no transecto da Baía de Guanabara na campanha de janeiro/2014.

Estação	Profundidade amostrada (m)	MPS (mg L^{-1})	COP (mg L^{-1})	COP (%)	NT (mg L^{-1})	C/N (molar)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
1	1	26,8	0,27	1,00	0,06	5,32	-25,3	7,7
	5	22,9	0,54	2,34	0,09	6,70	-21,0	7,0
	8	10,3	0,30	2,87	0,05	6,37	-21,1	7,2
2	1	16,2	0,35	2,17	0,06	6,55	-21,1	6,5
	5	12,1	0,29	2,42	0,05	6,56	-21,4	7,1
	15	12,1	0,19	1,54	0,04	5,49	-23,1	5,0
3	1	19,4	0,92	4,73	0,17	6,19	-20,0	7,5
	5	15,7	0,33	2,10	0,06	6,24	-22,2	6,6
	13	17,1	0,29	1,72	0,05	6,48	-22,3	6,7
4	1	16,8	0,42	2,53	0,08	5,88	-20,2	7,5
	5	11,5	0,25	2,18	0,05	6,00	-21,6	6,8
	18	13,1	0,23	1,79	0,04	6,42	-23,6	5,1
5	1	12,5	0,24	1,95	0,05	5,49	-22,8	6,0
	5	12,9	0,24	1,87	0,05	5,95	-22,2	4,9
	20	7,51	0,40	5,39	0,08	5,95	-20,3	8,9
6	1	8,29	0,19	2,26	0,04	6,17	-20,9	5,9
	5	10,8	0,33	3,05	0,05	7,45	-20,5	4,6
	30	8,02	0,16	1,96	0,03	5,42	-24,9	4,6

Tabela 12. Matéria particulada em suspensão (MPS), carbono orgânico particulado (COP; mg L^{-1} e % de MPS), nitrogênio total (NT), razão molar C/N e composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) da matéria orgânica particulada no transecto da Baía de Guanabara na campanha de maio/2014.

Estação	Profundidade amostrada (m)	MPS (mg L^{-1})	COP (mg L^{-1})	COP (%)	NT (mg L^{-1})	C/N (molar)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
1	1	26,4	0,37	1,40	0,09	5,07	-18,6	10,8
	5	26,3	0,46	1,77	0,10	5,70	-18,5	10,2
	8	23,4	0,40	1,71	0,09	5,40	-17,7	11,2
2	1	26,3	0,42	1,60	0,10	4,94	-16,6	9,2
	5	23,0	0,46	1,99	0,08	6,35	-16,2	8,8
	15	22,7	0,39	1,71	0,08	5,76	-16,5	10,2
3	1	28,1	0,43	1,52	0,08	6,24	-16,6	9,8
	5	28,6	0,77	2,70	0,15	5,99	-16,8	10,5
	13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4	1	18,8	0,36	1,91	0,07	6,04	-17,1	10,3
	5	39,1	0,47	1,21	0,10	5,72	-16,5	9,1
	18	20,5	0,32	1,58	0,07	5,46	-17,2	10,3
5	1	12,6	0,20	1,61	0,04	5,57	-18,4	10,4
	5	14,3	0,28	1,92	0,06	5,31	-18,4	10,1
	20	13,1	0,22	1,71	0,05	5,56	-18,7	10,2
6	1	17,5	0,17	0,97	0,04	5,65	-19,7	10,3
	5	14,8	0,19	1,30	0,04	6,32	-19,7	10,6
	30	11,9	0,18	1,53	0,03	6,93	-19,3	9,5

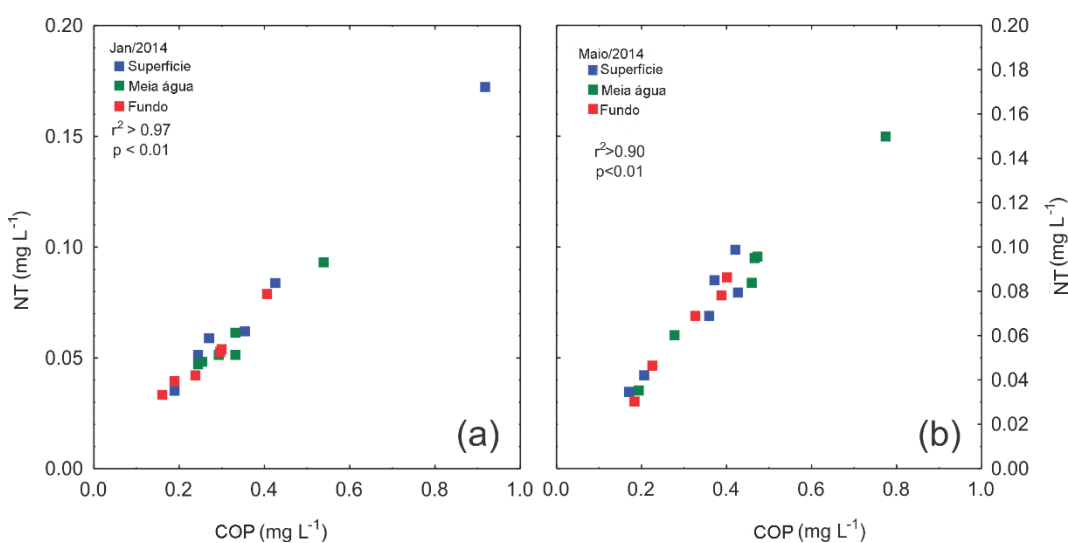


Figura 17. Correlação entre COP e NT em (a) janeiro/2014 e (b) maio/2014 considerando amostras coletadas na superfície = 1 m, meia água = 5 m e perto do fundo.

6.1.3.

Composição e distribuição de lipídios biomarcadores

Os lipídios biomarcadores no presente estudo incluíram 35 ácidos graxos (compostos saturados, mono-insaturados, poli-insaturados e ramificados), 12 esteróis (compostos insaturados e saturados) e 11 álcoois (compostos saturados de cadeia linear). Os resultados para as duas amostragens estão listados na Tabela 13. Ácidos graxos, como metil ésteres ou FAMES, foram a classe de compostos mais abundante, com média de $12,1 \pm 7,78 \mu\text{g L}^{-1}$ (75,6 % do total de lipídios quantificados) em janeiro/2014 e $22,1 \pm 13,7 \mu\text{g L}^{-1}$ (92,1 % do total de lipídios quantificados) em maio/2014. A segunda classe mais abundante foi composta pelos esteróis, com $2,61 \pm 2,34 \mu\text{g L}^{-1}$ (17 % do total) e $1,32 \pm 1,12 \mu\text{g L}^{-1}$ (5,85% do total) em janeiro/2014 e maio/2014, respectivamente. Finalmente, *n*-álcoois variaram entre $0,87 \pm 0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ (7,36 % do total) e $0,62 \pm 0,54 \mu\text{g L}^{-1}$ (2,0 % do total) nas duas amostragens.

As concentrações dos lipídios totais quantificados variaram de 6,02 a 46,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ considerando todas as amostras (Tabela 13), com nenhuma tendência aparente entre as estações. Os valores mais altos dos lipídios totais quantificados nas estações 5 e 6 em janeiro/2014 e 3 e 4 em maio/2014 são notáveis.

Os ácidos graxos (FAs) ocorreram como compostos com a predominância de cadeias com numeração par variando de 14 a 26 átomos de C ($\text{C}_{14} - \text{C}_{26}$). Compostos de cadeia curta e saturados (SCFA, $\text{C}_{14}-\text{C}_{18}$) representaram na média $30,2 \pm 7,5 \%$ e $56,0 \pm 10,6 \%$ do total de FAs em cada amostragem. Altas concentrações de SCFA foram obtidas na segunda amostragem, particularmente na estação 3 (Tabela 13). FAs mono-insaturados com C_{16} , C_{17} , C_{18} , C_{20} e C_{22} (MUFAs) contribuíram com proporções similares em ambas as amostragens, apresentando valor médio de $17,2 \pm 6,0 \%$ e $14,0 \pm 3,9 \%$ do total de FAs em janeiro/2014 e maio/2014. O MUFA mais abundante foi o $\text{C}_{16:1}$. Ácidos graxos de cadeia longa (LCFA), compostos saturados com comprimento de cadeia $\geq \text{C}_{24}$ foram praticamente ausentes na primeira amostragem e representaram menos de 0,5 % do total de FAs na segunda amostragem. Por outro lado, FAs poli-insaturados (PUFAs), com 18, 20 e 22 átomos de carbono e com 2 a 6 insaturações, foram abundantes, representando cerca de 20 % do total de FAs em ambas as amostragens. Finalmente, FAs ramificados (*iso*- e *ante-iso*- C_{15} , C_{17} e 10-metil- C_{16}) foram mais abundantes na primeira amostragem ($6,2 \pm 7,5 \%$ do

total de FAs) quando comparados com a segunda amostragem ($2,6 \pm 0,8$ % do total de FA).

Doze esteróis foram encontrados contendo entre C_{26} e C_{30} com concentrações totais com média de $2,59 \pm 2,34 \mu\text{g L}^{-1}$ em janeiro/2014 e $1,41 \pm 1,35 \mu\text{g L}^{-1}$ em maio/2014 (Tabela 13). O alto desvio padrão das medidas foi causado pelas altas concentrações na estação 6 da primeira amostragem ($7,30 \mu\text{g L}^{-1}$ do total de esteróis) e nas estações 1 e 3 da segunda amostragem ($2,38$ e $3,70 \mu\text{g L}^{-1}$ do total de esteróis, respectivamente). Na primeira amostragem, colest-5en-3 β -ol (colesterol; $27\Delta^5$) foi o esterol mais abundante ($24,5 \pm 2,7$ % do total de esteróis), seguido pelo 24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,24(28)}$; $15,5 \pm 4,33$ %), 24-metilcolesta-5,22E-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,22}$; $14,5 \pm 1,1$ %) e 4 α ,23,24-trimetilcolesta-22-en-3 β -ol (dinosterol, $30\Delta^{22}$; $11,9 \pm 7,4$ %). Entretanto, durante a segunda amostragem, foi observada alta predominância de dinosterol, contribuindo com $43,4 \pm 15,2$ % do total de esteróis, enquanto outros esteróis abundantes na primeira amostragem representam entre 9,5 e 16,4 % do total de esteróis, na média.

Outros esteróis geralmente abundantes em sistemas aquáticos, como o 24-etilcolesta-5-en-3 β -ol (sitosterol; $29\Delta^5$) e 24-etilcolesta-5,22-dien-3 β -ol ($29\Delta^{5,22}$, estigmasterol) (Bianchi e Canuel, 2011), foram relativamente menos importantes, com uma contribuição global de 3-6 % do total de esteróis. Esses resultados são consistentes com os observados em Kalas *et al.* (2009), que mostrou uma alta contribuição de $29\Delta^5$ e $29\Delta^{5,22}$ para o MPS somente nas estações na porção norte da baía, mas não em sua desembocadura. Esteróis saturados (5 α -colestan-3 β -ol e 5 α -24-etilcolesta-3 β -ol) foram encontrados em menores concentrações. Por último, o esterol fecal 5 β -colesta-3 β -ol (Bianchi e Canuel, 2011) foi detectado em todas as estações, em concentrações geralmente abaixo de $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$, mas atingindo $0,14 \mu\text{g L}^{-1}$ na estação 1 da segunda amostragem (Tabela 13).

A última classe de lipídios biomarcadores quantificados (*n*-álcoois) foi marcada pela larga predominância de fitol (3,7,11,15-tetrametil-2-hexadeceno-1-ol) e de C_{16} -álcool, ambos somando mais de 70 % do total de *n*-álcoois. No que diz respeito aos *n*-álcoois de cadeia longa (LCOH; $\geq C_{22}$), eles foram detectados somente em quantidades apreciáveis em janeiro/2014, particularmente o $C_{24}\text{OH}$ (10 % do total de álcoois) e o $C_{30}\text{OH}$ (4,5 – 9,0 % do total de *n*-álcoois).

Tabela 13. Lipídios biomarcadores (ácidos graxos, *n*-álcoois e esteróis) no material orgânico em suspensão nas duas amostragens (janeiro e maio de 2014) no transecto na Baía de Guanabara.

Estação	C1 (jan/2014)						C2 (maio/2014)					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
^A Ácidos Graxos (µg L ⁻¹)												
Total	13,89	4,38	8,08	5,01	24,45	16,66	nd	27,91	41,47	22,75	11,09	7,09
SCFA	4,54	1,69	2,64	2,06	12,00	7,39	nd	18,37	20,31	11,65	5,53	5,45
LCFA	nd	nd	nd	nd	0,05	nd	nd	0,00	0,19	0,08	0,03	0,03
MUFA	3,88	1,07	2,11	1,28	1,52	5,10	nd	4,62	5,67	3,26	2,18	0,68
PUFA	4,61	1,35	2,73	1,39	4,85	3,42	nd	3,19	14,03	4,59	2,83	0,66
Ramificado	0,69	0,19	0,46	0,19	5,67	0,41	nd	1,05	0,75	2,95	0,34	0,17
^B Álcoois (µg L ⁻¹)												
Total	0,99	0,56	0,94	1,05	0,44	1,20	1,33	nd	1,07	0,17	0,22	0,31
SCOH	0,06	0,23	0,39	0,44	0,15	0,24	0,75	nd	0,12	0,01	0,03	0,14
LCOH	0,25	0,11	0,18	0,19	0,12	0,33	0,04	nd	0,05	< lq	0,01	0,01
Fitol	0,61	0,18	0,31	0,34	0,13	0,54	0,49	nd	0,76	0,13	0,14	0,11
^C Esteróis (µg L ⁻¹)												
Total	2,24	1,08	1,60	1,56	1,75	7,29	2,38	nd	3,70	0,75	0,63	0,80
26Δ ^{5,22}	0,01	0,03	0,02	0,02	0,05	0,29	0,06	nd	0,06	0,02	0,02	0,02
27Δ ^{0,5b}	0,07	0,06	0,05	0,05	0,05	0,08	0,14	nd	0,08	0,02	0,03	0,01
27Δ ⁵	0,51	0,28	0,37	0,36	0,51	1,62	0,32	nd	0,21	0,06	0,07	0,08
27Δ ^{5,22}	0,11	0,07	0,09	0,08	0,15	0,58	0,12	nd	0,10	0,03	0,04	0,04
28Δ ⁵	0,03	0,02	0,02	0,02	0,04	1,39	0,07	nd	0,07	0,02	0,01	0,02
28Δ ^{5,22}	0,30	0,16	0,21	0,23	0,28	1,08	0,23	nd	0,23	0,06	0,07	0,09
28Δ ^{5,24(28)}	0,28	0,16	0,18	0,20	0,38	1,48	0,25	nd	0,28	0,12	0,16	0,19
29Δ ⁵	0,30	0,10	0,19	0,16	0,11	0,35	0,13	nd	0,11	0,03	0,03	0,03
29Δ ^{5,22}	0,09	0,03	0,06	0,06	0,06	0,16	0,08	nd	0,08	0,02	0,02	0,02
30Δ ²²	0,40	0,13	0,29	0,28	0,06	0,13	0,91	nd	2,47	0,36	0,17	0,29
27Δ ⁰	0,08	0,03	0,06	0,06	0,03	0,08	0,04	nd	0,02	0,01	0,01	0,01
29Δ ⁰	0,06	0,02	0,05	0,04	0,02	0,05	0,01	nd	< lq	< lq	< lq	< lq
Lipídios totais (µg L ⁻¹)	17,12	6,02	10,62	7,61	26,64	25,15	nd	nd	46,25	23,67	11,94	8,20

nd = não detectado; < lq = abaixo do limite de detecção (0,01 µg L⁻¹); ^AÁcidos graxos: cadeia curta (SCFAs < C₂₂), cadeia longa (LCFA ≥ C₂₄), mono-insaturados (MUFAs: C₁₆, C₁₇, C₁₈, C₂₀ e C₂₂), poli-insaturados (PUFAs: C_{20:2}, C_{20:3}, C_{22:2}, C_{22:6}) e ramificados (*iso* e *ante-iso*- C₁₅ e C₁₇ e 10-metil-C₁₇); ^B*n*-álcoois: cadeia curta (SCOH ≤ C₂₂) e cadeia longa (LCOH ≥ C₂₄); ^CO símbolo aΔ^{b,c} (a = número de átomos de C; b,c = posição da instauração na estrutura de C) significa: 24-norcolesta-5.22-dien-3β-ol (26Δ^{5,22}), 5β-colestan-3β-ol (27Δ^{0,5b}, coprostanol), colest-5-en-3β-ol (27Δ⁵; colesterol), colest-5.22E-dien-3β-ol (27Δ^{5,22}), 24-metilcolest-5-en-3β-ol (28Δ⁵), 24-metilcolesta-5.22E-dien-3β-ol (28Δ^{5,22}), 24-metilcolesta-5.24(28)-dien-3β-ol (28Δ^{5,24(28)}), 24-etilcolest-5-en-3β-ol (29Δ⁵), 24-etilcolesta-5.22E-dien-3β-ol (29Δ^{5,22}), 4α-23,24-trimetil-5α-colest-22(E)-en-3β-ol (30Δ²²), 5α-colestan-3β-ol (27Δ⁰; colestanol) e 24-etil-5α-colestan-3β-ol (29Δ⁰).

6.2. Discussão

6.2.1. Tipos de águas na região estudada

Os diagramas de Temperatura-Salinidade (TS) mostraram, em ambas as campanhas, a presença de duas massas d'água na região estudada, conforme indicado pela forma relativamente linear das curvas TS (Fig. 18). As águas costeiras (AC) são caracterizadas por salinidades inferiores a 33 (Castro *et al.*, 2006), enquanto a presença da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) é caracterizada por temperaturas acima de 6 °C e abaixo de 20 °C e salinidades entre 34,6 e 36,2 (Miranda, 1985). A mistura destas duas massas d'água ocorre na sub-superfície. As Águas Tropicais (AT), encontradas geralmente na superfície, fora da desembocadura da baía (Bergamo, 2006), não foram detectadas devido à alta saída estuarina, durante a maré vazante, empurrando a AT para *offshore*. Esta alta saída intensifica a mistura de AC e AT, reduzindo os valores de salinidade superficial abaixo de 32,2 como verificado nas estações 5 e 6.

Em janeiro/2014, valores mais baixos de salinidade ocorreram na superfície da baía como resultado de maiores descargas de rios durante a estação chuvosa, de novembro a abril, do que durante a estação seca, de maio a outubro. Também em janeiro, os ventos predominantes do leste que sopram sobre a plataforma continental (Castro *et al.*, 2006) contribuíram para uma presença mais forte de ACAS em baixas profundidades ao longo da plataforma interna e também dentro da Baía de Guanabara, onde foram observadas fortemente muito próximas à superfície da estação 2 (Fig. 18).

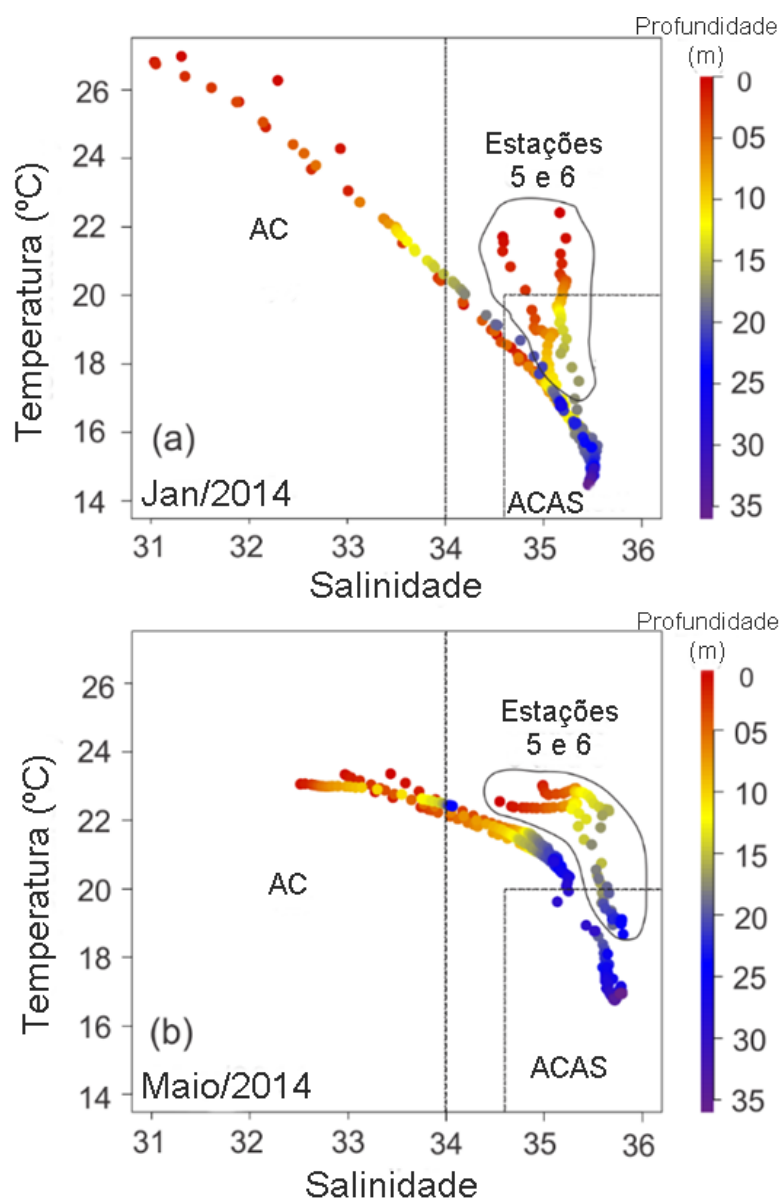


Figura 18. Diagramas de temperatura-salinidade das águas coletadas em (a) janeiro/2014 e (b) maio/2014 em seis estações do transecto ao longo da transição Baía de Guanabara-oceano costeiro. Os dados das estações 5 e 6 estão em destaque. Dois tipos de massas d'água estão marcadas por linhas pontilhadas: AC – Águas costeiras e ACAS – Águas Centrais do Atlântico Sul.

6.2.2.

Propriedades geoquímicas do *bulk* no carbono orgânico particulado

Os valores médios da razão molar C/N das partículas em suspensão foram similares em ambas as campanhas ($6,1 \pm 0,5$ em jan/2014 e $5,8 \pm 0,5$ em maio/2014). Esses valores sugerem a predominância da contribuição autóctone em vez da contribuição alóctone para o *pool* do material orgânico em suspensão (Bianchi e Canuel, 2011; Maksymowska *et al.*, 2000; Meyers, 1997; Wakeham e McNichol, 2014). As composições isotópicas de carbono e nitrogênio da matéria orgânica particulada (MOP) também variaram dentro de valores normalmente atribuídos à matéria orgânica de origem autóctona ($\delta^{13}\text{C} = -19,9 \pm 2,5 \text{ ‰}$ e $\delta^{15}\text{N} = 8,2 \pm 2,1 \text{ ‰}$). Entretanto, tanto $\delta^{13}\text{C}$ quanto $\delta^{15}\text{N}$ mostraram valores significativamente diferentes ($p < 0,001$) entre amostragens (Fig. 19). Todas as amostras de MOP em janeiro/2014 tiveram empobrecimento de ^{13}C ($\delta^{13}\text{C} < -20,0 \text{ ‰}$) e ^{15}N ($\delta^{15}\text{N} < 8,0$, exceto por uma amostra), porém em maio/2014 foi observada uma tendência oposta, com enriquecimento de ^{13}C ($-20,0 < \delta^{13}\text{C} < -16,0 \text{ ‰}$) e ^{15}N ($8,8 < \delta^{15}\text{N} < 11,2 \text{ ‰}$).

Os resultados da composição isotópica entre as amostragens descritas acima podem ser explicados pelas mudanças na atividade autotrófica de cada amostragem. Um menor fracionamento para o isótopo pesado é observado quando a atividade fotossintética é alta, resultando em uma matéria orgânica fitoplanctônica isotopicamente enriquecida (Fogel e Cifuentes, 1993). Este foi o caso das amostras coletadas em maio/2014 (Fig. 19). Para o carbono, houve incorporação de HCO_3^- com ^{13}C -enriquecido, resultando em mais $\delta^{13}\text{C}$ positivo, enquanto que para o nitrogênio houve incorporação do isótopo pesado derivado da matéria orgânica remineralizada (Middelburg e Nieuwenhuize, 2001). É notável que Kalas *et al.* (2009) também encontraram MOP isotopicamente enriquecidas em estações dentro da baía. Portanto, estes resultados indicam eventos de maior atividade fitoplanctônica ocorrendo na área de transição da Baía de Guanabara para o oceano costeiro. Um último ponto a ser abordado são os valores empobrecidos de ^{13}C ($\delta^{13}\text{C} < -23,0 \text{ ‰}$) para as amostras de fundo nas estações 2, 4 e 6 em janeiro/2014 (Fig. 19), que podem estar relacionado a alguma influência da ressuspensão de MO mais refratária depositada no sedimento.

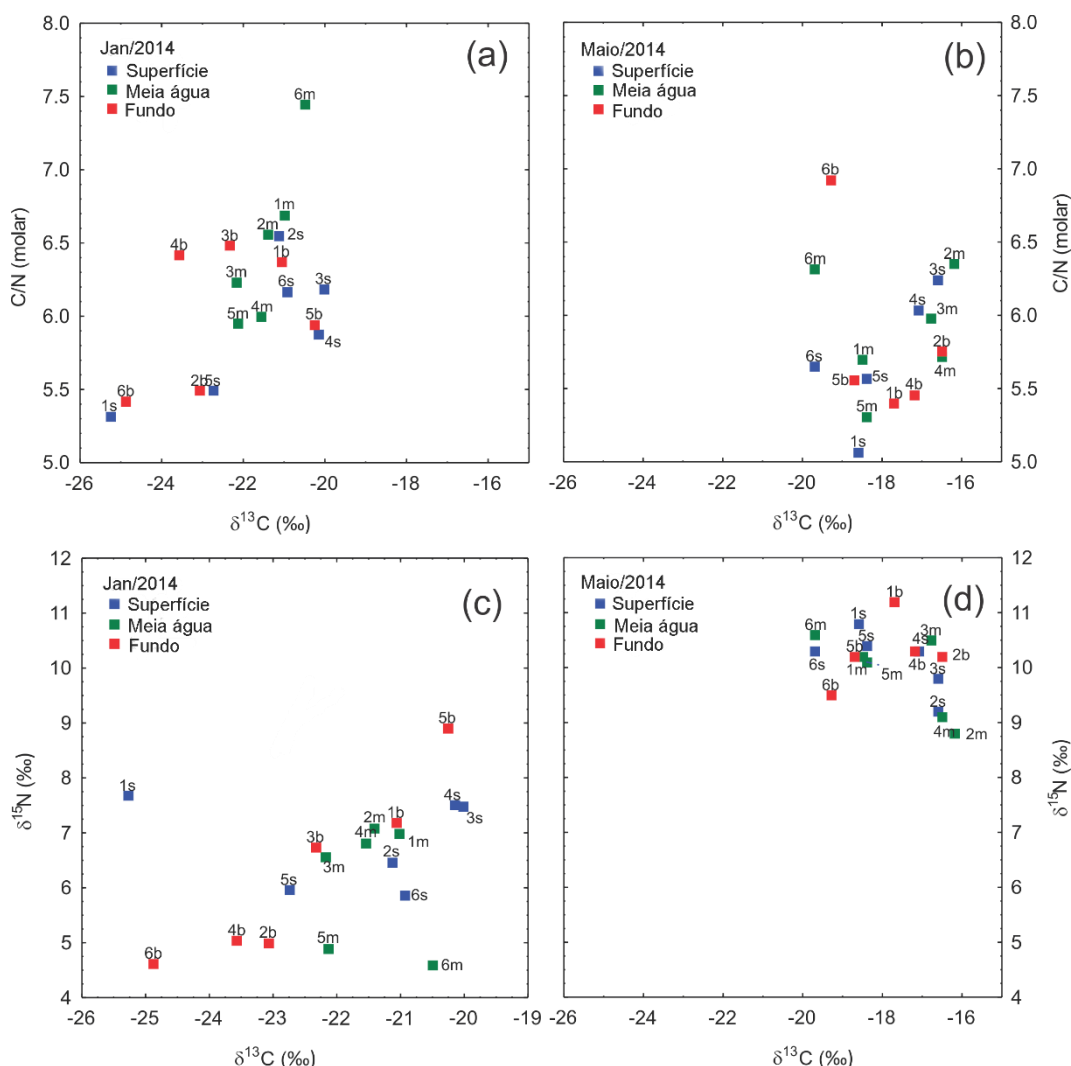


Figura 19. Gráficos dos resultados de C/N e $\delta^{13}\text{C}$ (a, b) e $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ (c, d) de janeiro e maio/2014.

6.2.3.

Caracterização da matéria orgânica em suspensão usando lipídios biomarcadores

A composição dos lipídios biomarcadores das amostras de superfície foi considerada para caracterizar com maiores detalhes as fontes da matéria orgânica particulada no transecto baía-oceano costeiro. Devido ao conjunto de dados relativamente limitado, a abordagem tradicional de análise estatística multivariada (e.g., Canuel, 2001; Yunker *et al.*, 2005) não foi considerada neste trabalho. Em vez disso, os lipídios foram agrupados de acordo com suas atribuições a fontes específicas de matéria orgânica (McCallister *et al.*, 2006; Schmidt *et al.*, 2010; Yoshinaga *et al.*, 2008). Os dados de lipídios biomarcadores permitiram a definição de quatro grupos, como se segue: (i)

produção primária ou fontes autóctonas: soma de 24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,22}$), 4 α ,23,24-trimetilcolesta-22-en-3 β -ol ($30\Delta^{22}$), 24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,24(28)}$) e PUFA (soma dos ácidos graxos poli-insaturados); (ii) terrestre/fluviol: soma de ácidos graxos de cadeia longa (LCFA) e *n*-álcoois de cadeia longa (LCOH); (iii) zooplâncton: soma de colesterol ($27\Delta^5$) e ácidos graxos mono-insaturados $C_{18:1w9}$; (iv) bactéria: soma de iso- e ante-iso- ácidos graxos ramificados C_{15} e C_{17} .

A Fig. 20 mostra os grupos baseados nos lipídios biomarcadores resultantes da matéria orgânica, incluindo representações como porcentagem de cada grupo (Fig. 20-a) e com concentrações normalizadas com COP (Fig. 20-b). Observa-se uma contribuição muito alta de MO produzida pela produção primária em ambas as amostragens, seguida por uma importante contribuição de produção secundária (i.e., zooplâncton). Isto revela uma elevada eutrofização causada por um excesso de nutrientes e por altas taxas resultantes do acúmulo de matéria orgânica em sedimentos não apenas no interior da baía (Carreira *et al.*, 2002; Cotovicz Jr *et al.*, 2015), mas também elevada atividade fitoplanctônica na zona de transição baía-oceano costeiro. Esta descoberta é consistente com estimativas recentes de uma contribuição de 0,01 % da Baía de Guanabara para o influxo total de carbono global para o oceano associado com nutrientes exportados pela baía (Lazzari *et al.*, 2016).

Outra característica interessante que pode ser observada na Fig. 20-a é uma contribuição muito baixa de MO terrestre-fluvial nas partículas em suspensão. Isto sugere a retenção de MO liberada pela bacia de drenagem no sedimento da baía. Somente em janeiro/2014, na maioria das estações (com exceção da estação 5), houve distribuição relativamente maior de $4,7 \pm 1,4$ % da MO terrestre-fluvial, que pode ser derivada de uma maior influência do escoamento durante a estação chuvosa de verão. Salinidades entre 31-33 nas amostras de superfície nesta amostragem – uma característica não observada em maio/2014, Fig. 16 – são consistentes com este cenário. A contribuição de MO derivada de bactérias nas partículas em suspensão representou uma fração relativamente importante de $7,0 \pm 2,0$ %, se a amostra 5 coletada em janeiro/2014 for excluída. Estes dados são consistentes com observações prévias de que o metabolismo de bacterioplâncton em águas superficiais na entrada da Baía de Guanabara é responsável, junto com o fitoplâncton, pela produção de carbono orgânico particulado (Guenther *et al.*, 2008). A contribuição muito alta (44,1 %) de bactéria para COP na estação 5 em janeiro/2014 foi

causada pelo ácido graxo ramificado iso-C₁₇. No momento, não é possível associar nenhum processo específico que explique este resultado.

Outra forma de avaliar a contribuição dos grupos ao *pool* de matéria orgânica em suspensão é avaliando as concentrações dos lipídios biomarcadores normalizados com COP (Fig.20-b). Infelizmente as estações 1 e 2 em maio/2014 não puderam ser exibidas pois parte dos dados foi perdido. A maior contribuição de lipídios para COP em maio/2014 comparado com janeiro/2014 é consistente com os dados de composição isotópica discutidos anteriormente, que sugere um aumento na atividade da produção primária durante a segunda amostragem. Além disso, durante o trabalho de campo em janeiro/2015, a água nas estações 5 e 6 foi claramente alterada por um grande *bloom* de fitoplâncton. Este evento causou um aumento na concentração de lipídios normalizados para COP nas estações 5 e 6 quando comparados às outras estações.

Não há disponível nenhuma informação similar previa sobre os ácidos graxos, esteróis e álcoois com relação à matéria particulada em suspensão na Baía de Guanabara para comparação. Entretanto, Kalas *et al.* Kalas *et al.* (2009) encontraram 1 a 4 $\mu\text{g mgCOP}^{-1}$ de esteróis em amostras coletadas no interior da baía em 2009/2010, enquanto que as amostras coletadas em 2014 neste estudo na desembocadura e dentro da Baía de Guanabara apresentaram valores maiores, variando entre 2 e 8,7 $\mu\text{g mgCOP}^{-1}$. Considerando que a maior parte dos esteróis em ambos os estudos são derivados do plancton, esta diferença nos esteróis normalizados com COP pode ser atribuída a um aumento na contribuição da produção primária para o *pool* de MOP na área estudada ao longo do tempo.

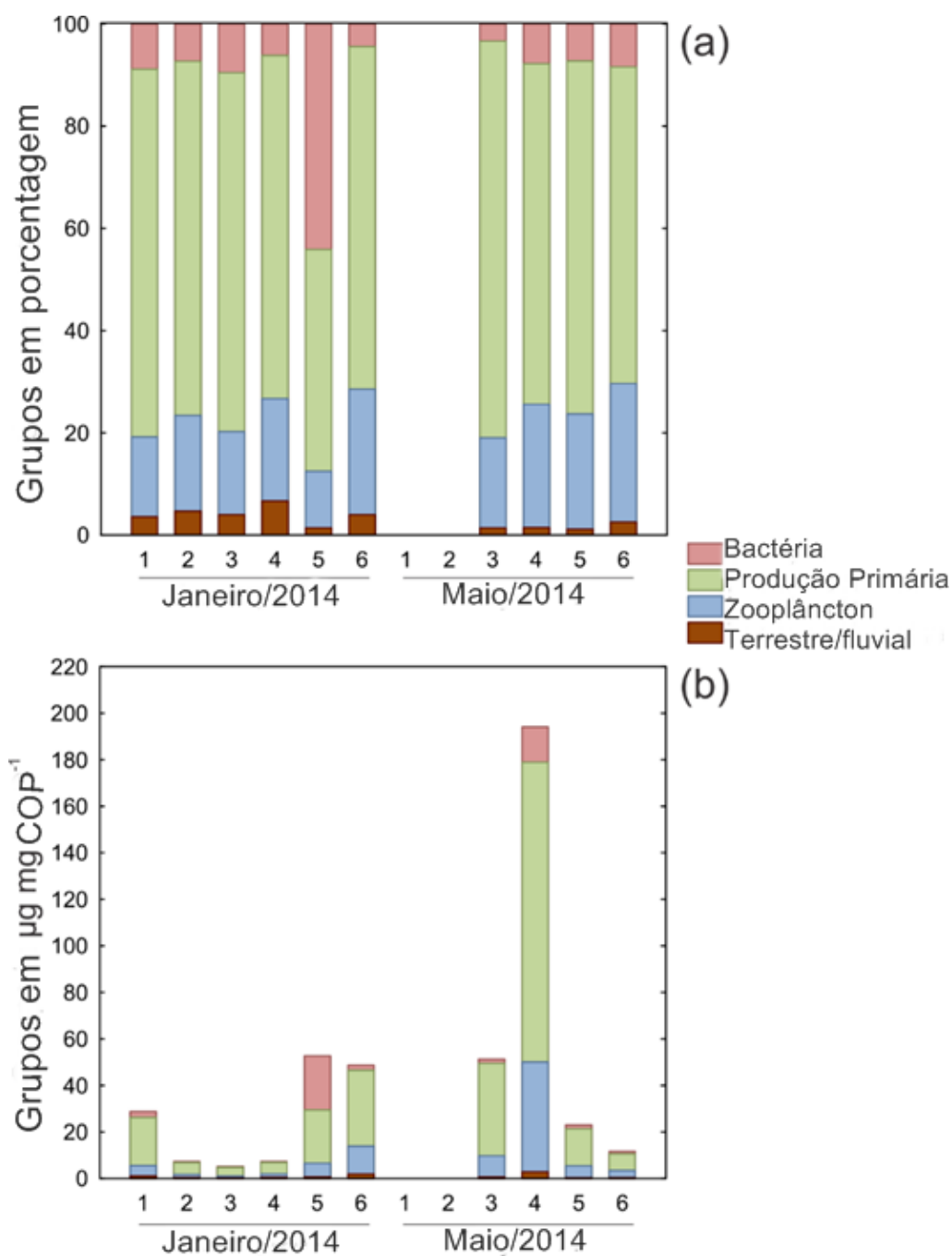


Figura 20. Agrupamento de lipídios de acordo com as fontes da matéria orgânica particulada (bactéria, produção primária, zooplâncton e terrestre/fluvial) em (a) porcentagem e (b) concentrações normalizadas.

6.2.4. Contribuição de MO derivada de esgoto

O coprostanol (5β -coleston- 3β -ol) é um traçador tradicional de material fecal nos sistemas aquáticos (Takada e Eganhouse, 1998). Muitos estudos referentes a contaminação por esgoto nas águas e sedimentos da Baía de Guanabara usando coprostanol e outros esteróis fecais estão disponíveis (Carreira *et al.*, 2004; Cordeiro *et al.*, 2008; Costa e Carreira, 2005; Kalas *et al.*, 2009; Santos *et al.*, 2008), mas este é o primeiro relato de coprostanol em partículas em suspensão em águas da porção extrena da baía (Tabela 13). A concentração média de coprostanol foi de $0,06 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$, considerando as duas amostragens. Este valor é menor do que o medido em uma estação fixa nas vizinhanças da estação 1, o qual teve uma média de $0,45 \pm 0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0,65 \pm 0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ (Lazzari *et al.*, 2016). Portanto, as partículas de esgoto são eficientemente “diluídas” por outros tipos de MO e/ou o coprostanol é degradado durante o transporte na coluna d’água oxigenada (Bianchi e Canuel, 2011).

Apesar das baixas concentrações de coprostanol no transecto baía-águas costeiras, a consideração de índices de diagnóstico pode auxiliar na confirmação da relevância de contaminação por esgoto. Um desses índices é formado pela razão entre coprostanol e coprostanol + colestonol (Grimalt *et al.*, 1990), na qual valores acima de 0,7 confirmam a origem fecal do coprostanol, enquanto abaixo de 0,3 a contaminação fecal não é confirmada. Neste trabalho, a média global deste índice foi de $0,62 \pm 0,13$, muito semelhante ao limite proposto na literatura, confirmando a contaminação das partículas em suspensão por material fecal. De fato, na segunda amostragem os valores dessa razão foram maiores do que os meios globais, variando entre 0,62 e 0,78, indicando uma alta influência de material fecal nas partículas em suspensão em maio/2014.

Parte II – Fundeio na Baía de Guanabara

6.3. Resultados

6.3.1. Temperatura da água e perfis de salinidade

Devido a um problema operacional na campanha de abril/2014, não foi possível obter os dados de temperatura e salinidade através da sonda CTD. Os dados obtidos para T e S foram obtidos com o grupo de nutrientes da UERJ, que realizou medições por hora desses parâmetros. Já os dados de T e S da campanha de janeiro/2015 foi obtido através da sonda CTD.

A temperatura média da coluna d'água no outono (abril/2014) e no verão (jan/2015) foi de $22,2 \pm 2,0$ °C e $28,6 \pm 0,6$ °C. A salinidade teve um valor médio de $34,6 \pm 0,3$ no outono (abril/2014) e de $35,0 \pm 0,1$ no verão (jan/2015). Foram observados valores de temperatura (17,9 a 25,5 °C) e salinidades (33,3 a 35,3) mais baixas na amostragem de abril/2014. Já na amostragem de janeiro/2015 os valores de temperatura e salinidade foram mais altos, variando de 25,73 a 30,16 °C e 34,14 a 35,55; respectivamente. Os valores mais baixos de salinidade foram observados no outono (abril/2014) nas estações de superfície, nas marés vazante (às 9:30), baixa (às 11:30) e enchente (às 13:30) (Fig. 21a e Fig. 22). Esse aumento vertical da temperatura e salinidade que vai em direção a profundidades mais baixas é devido à maior presença de águas sub-superficiais oceânicas frias como será discutido mais tarde.

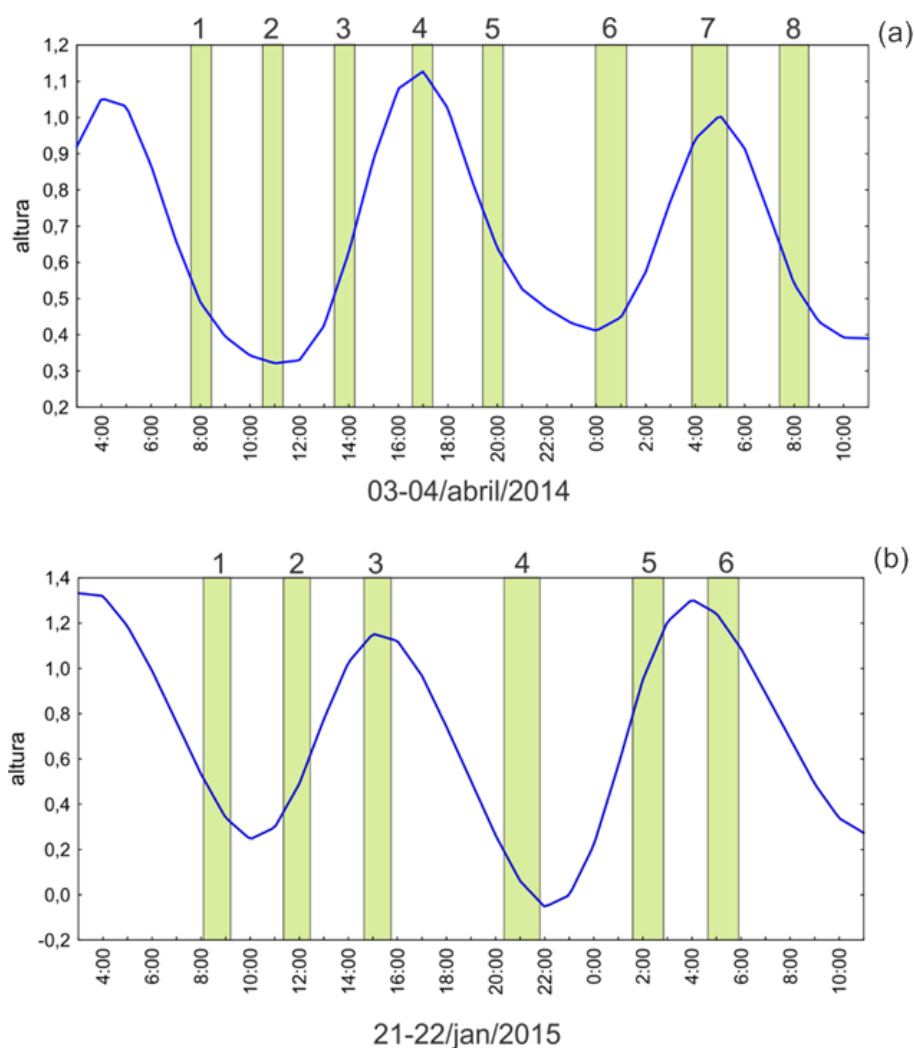


Figura 21. Gráfico de variação da maré (linha azul) para (a) amostragem de abril/2014 e (b) amostragem de janeiro/2015. Os períodos de coleta em cada amostragem estão marcados na figura (1-8 em abril/2014 e 1-6 em janeiro/2015).

6.3.2. Determinação das correntes

Os dados de intensidade e direção das correntes foram obtidos com o auxílio de um ADCP durante o período de amostragem (Fig. 22 e 23). O processamento dos dados para controle de qualidade pós coleta, foi realizado através da elaboração de rotinas computacionais com uso do software MATLAB (versão R2008a). No tratamento da velocidade foram realizadas inspeções visuais, a partir da geração de gráficos, para identificação de valores espúrios registrados pelos sensores (não encontrados) e também o cálculo de médias temporais dos dados, coletados a cada 1 minuto, em intervalos de 5 e 60 minutos.

Primeiramente às velocidades horizontais medidas no modo ENU (componentes cartesianas) foram aplicadas a correção da declinação magnética com uma rotação de $22,43^\circ$ O em relação ao norte magnético. Adicionalmente, estas foram rotacionadas a fim de serem computadas nas direções paralela (componente v) e perpendicular (componente u) ao canal de navegação. Para tal, foi determinado o ângulo entre a direção paralela ao canal e o norte geográfico como sendo, aproximadamente, igual a 22° O. Com isso, foram, portanto, consideradas no cálculo dos transportes apenas as velocidades medidas que possuíam projeção sobre o eixo paralelo ao canal estuarino (v) as quais são responsáveis pelas importações e exportação de massa. Movimentos para o interior da BG são indicados pelo sentido positivo.

Os dados de corrente auxiliaram na interpretação das marés e da razão de fluxo do material particulado em suspensão e do COP.

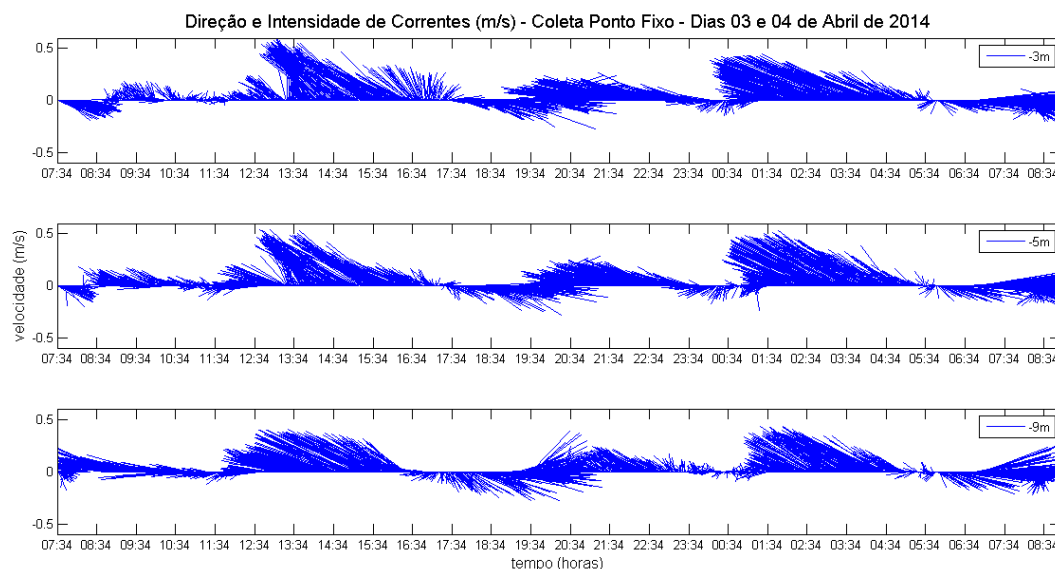


Figura 22. Gráfico de intensidade e direção de correntes para a amostragem de abril/2014, para as três profundidades amostradas.

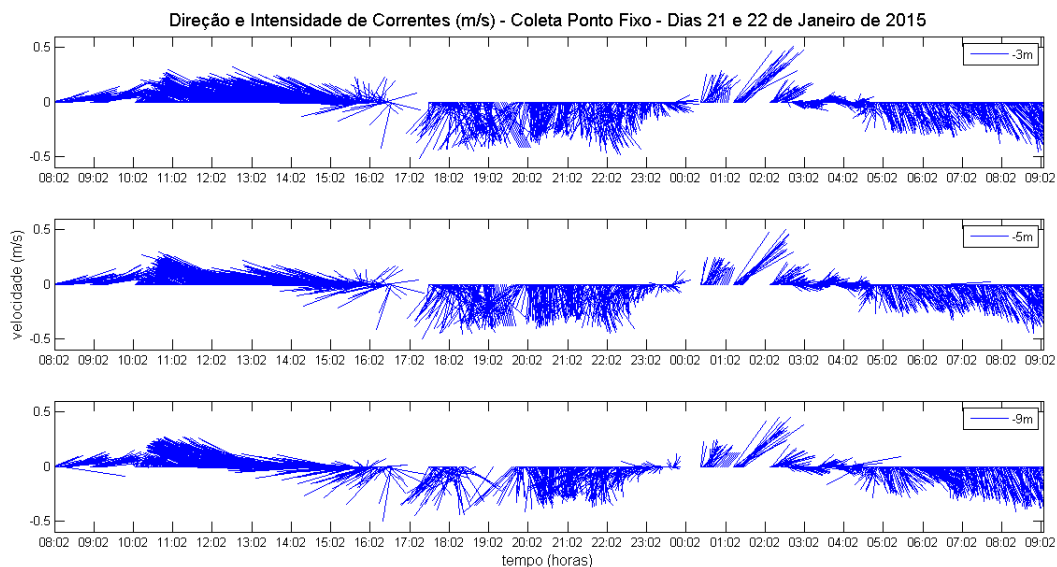


Figura 23. Gráfico de intensidade e direção de correntes para a amostragem janeiro/2015, para as três profundidades amostradas.

6.3.3. Propriedades do *bulk* das partículas em suspensão e matéria orgânica

Os dados do teor de lipídios extraídos (TLE), matéria particulada em suspensão (MPS), carbono orgânico particulado (COP) e nitrogênio total (NT), razão molar C/N e composição isotópica da matéria orgânica se encontram nas tabelas 12 e 13. Na amostragem de abril/2014 ocorreram 8 períodos de coleta, sendo os períodos 1, 5 e 8 na maré vazante; 3 e 6 na enchente; 2 na baixamar e 4 e 7 na preamar (Fig. 21a e 22). Já na amostragem de janeiro/2015, ocorreram 6 períodos, sendo 1, 4 e 6 na maré vazante, 2 e 5 na enchente, 3 na preamar (Figuras 21a e 23).

A média e a variação de TLE em ambas as amostragens tiveram a mesma ordem de grandeza, (abril/2014, $2,92 \pm 0,96$ / 1,28 a 4,97 mg; jan/2015, $2,72 \pm 0,51$ / 1,77 a 3,64 mg). Os valores das réplicas de cada amostra não apresentaram desvio padrão relativo acima de 10 %, mostrando que o método utilizado apresenta boa reprodutibilidade. Na amostragem de abril/2014 os menores valores de TLE ($< 2,0$) foram encontrados nas amostras de superfície, nos seguintes eventos: 1 (vazante), 2 (baixa-mar), 4 e 7 (preamar). Já na amostragem de janeiro/2015 esse fato só ocorreu em uma amostra de meia água, no evento 4 (vazante). A média das concentrações e a variação de MPS em abril/2014 ($15,06 \pm 6,87$ mg L⁻¹ / 7,42 a 39,9 mg L⁻¹) foram discretamente

maiores do que em janeiro/2015 ($14,19 \pm 5,16 \text{ mg L}^{-1}$ / 4,15 a $22,33 \text{ mg L}^{-1}$). Esses valores se encontram dentro da faixa reportada para a baía de Guanabara por Kalas *et al.* (2009) e Lazzari *et al.* (2016). Não foi observada tendência de variação de MPS de acordo com a profundidade de amostragem ao longo da coluna d'água.

A média e a variação do conteúdo de COP nas amostras de janeiro/2015 ($3,97 \pm 1,64 \text{ mg L}^{-1}$, variando de 1,45 a $7,23 \text{ mg L}^{-1}$) foram maiores do que os valores observados em abril/2014 ($0,97 \pm 0,57 \text{ mg L}^{-1}$, variando de 0,41 a $3,12 \text{ mg L}^{-1}$). O maior valor de COP na amostragem de abril/2014 foi encontrado na amostra de fundo do oitavo período de coleta, durante a maré vazante. Já na amostragem de janeiro/2015, o maior valor foi encontrado na amostra de meia água durante a maré vazante, no quarto período de coleta. Guenther *et al.* (2008) encontraram teores de COP variando de 1,40 a $1,68 \text{ mg L}^{-1}$ para superfície, em ponto próximo à desembocadura da BG, o que são valores relativamente inferiores aos medidos no atual trabalho.

Em relação à porcentagem do MPS, amostras relativamente mais enriquecidas em MO foram coletadas em janeiro/2015 ($28,7 \pm 6,4 \%$) em comparação a abril/2014 ($6,5 \pm 2,1 \%$). Uma correlação alta e positiva entre COP e NT foi observada em ambas as campanhas (Fig. 24), sugerindo uma origem comum para ambos os elementos na matéria particulada em suspensão.

É interessante observar na Fig. 24 que em abril/2014 os resultados de COP e NT foram muito próximos entre si, enquanto que em janeiro/2015 há um maior 'espalhamento' nesses resultados. Em função dessa característica na distribuição dos dois elementos, a razão molar C/N, embora com valores semelhantes em ambas as amostras ($7,6 \pm 0,8$ em abril/2014 e $9,1 \pm 3,7$ em janeiro/2015), apresenta maior dispersão dos valores em janeiro/2015 – variação entre 5,6 a 23,0 – enquanto em abril/2014 a razão C/N molar ficou entre 6,6 e 9,7. Nenhuma tendência foi observada na razão C/N entre as profundidades ao longo da coluna d'água.

Os valores da razão C/N são típicas de MO de origem planctônica (Cloern *et al.*, 2002), e foram consistentes com os dados pretéritos: C/N de $6,7 \pm 1,3$ observado nas amostras coletadas dentro da baía durante 2009/2010 (Kalas *et al.*, 2009). Há apenas uma exceção, com alto C/N de 23,0, encontrado em janeiro/2015 em amostra coletada no terceiro período de coleta.

A composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) do COP apresentou valores distintos nas duas amostragens (tabelas 12 e 13). Em abril/2014, a média de $\delta^{13}\text{C}$ foi de $-21,8 \pm 1,9 \text{ ‰}$ ($-19,8$ a $-27,7 \text{ ‰}$), apresentando uma grande variação

desses valores ao longo da coluna e também um valor mais enriquecido de ^{13}C na amostra de fundo do oitavo período de coleta (maré vazante). Em janeiro/2015, por outro lado, não houve tanta variação nos valores medidos de ^{13}C ($-21,9 \pm 0,6 \text{ ‰}$ / $-21,1$ a $-23,8 \text{ ‰}$). As amostras de abril/2014 apresentaram certa tendência a partir do quarto período de coleta, apresentando valores mais enriquecidos ao longo da coluna d'água. Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ na amostragem de abril/2014 foi de $3,8 \pm 0,9 \text{ ‰}$ ($2,4$ a $5,6 \text{ ‰}$). Não houve medidas de $\delta^{15}\text{N}$ nas amostras de janeiro/2015. Foi observado um pequeno aumento nos valores de $\delta^{15}\text{N}$ ao longo da coluna d'água.

Tabela 14. Evento, horário e profundidade de amostragem; teor de lipídios extraídos (TLE), matéria particulada em suspensão (MPS), carbono orgânico particulado (COP; mg L^{-1} e % de MPS), nitrogênio total (NT), razão molar C/N e composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) da matéria orgânica particulada no ponto fixo na Baía de Guanabara em abril/2014.

Período de coleta	Horário de amostragem (h)	Profundidade de amostragem (m)	TLE (mg)	MPS Total (mg L^{-1})	COP (mg L^{-1})	COP (%)	NT (mg L^{-1})	C/N (molar)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
1	07:40	1	1,28	19,65	0,77	4,29	0,13	6,78	-23,06	3,04
	07:55	5	2,84	10,50	0,77	7,21	0,13	6,81	-20,80	3,15
	08:25	12	2,51	10,75	0,69	6,79	0,10	8,17	-20,81	3,39
2	10:31	1	1,91	20,51	1,24	7,41	0,21	6,78	-21,40	2,42
	10:46	5	nd	12,97	0,80	5,99	0,14	6,59	-20,79	2,54
	11:15	12	3,65	7,42	0,47	5,98	0,07	7,84	-21,03	2,80
3	13:22	1	3,06	23,08	2,17	8,61	0,38	6,66	-20,78	2,96
	13:36	5	3,46	10,45	0,77	0,51	0,13	7,17	-21,48	3,54
	14:09	12	2,36	9,88	0,68	7,73	0,11	7,36	-21,35	3,22
4	16:24	1	1,51	18,29	0,72	6,42	0,10	8,56	-25,17	4,58
	16:42	5	3,46	10,19	0,87	8,91	0,11	8,88	-21,47	5,40
	17:17	12	3,42	10,82	0,91	9,63	0,14	7,62	-20,76	5,55
5	19:17	1	4,97	20,64	0,96	5,36	0,13	8,51	-22,11	3,20
	19:36	5	3,13	11,08	0,80	7,37	0,13	7,11	-21,17	4,62
	20:11	12	3,42	16,51	1,07	7,30	0,16	7,97	-20,81	4,57
6	23:59	1	2,13	17,43	0,61	3,82	0,09	7,58	-26,15	4,04
	00:30	5	4,27	10,24	0,89	7,97	0,13	7,89	-21,18	3,76
	01:08	12	4,20	10,03	0,94	7,26	0,14	7,84	-21,20	3,73
7	03:53	1	1,51	15,10	0,41	2,33	0,06	8,17	-27,66	3,56
	04:29	5	3,21	10,41	0,75	8,58	0,13	6,68	-21,19	4,83
	05:09	12	3,93	11,46	0,77	8,61	0,13	7,04	-20,95	4,24
8	07:30	1	2,38	18,90	1,07	5,12	0,16	7,99	-21,63	3,50
	07:58	5	2,30	15,13	0,99	5,97	0,16	7,38	-20,72	3,65
	08:28	12	2,34	39,89	3,12	7,25	0,38	9,67	-19,76	4,91

nd=não detectado

Tabela 15. Evento, horário e profundidade de amostragem; teor de lipídios extraídos (TLE), matéria particulada em suspensão (MPS), carbono orgânico particulado (COP; mg L^{-1} e % de MPS), nitrogênio total (NT), razão molar C/N e composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) da matéria orgânica particulada no ponto fixo na Baía de Guanabara em janeiro/2015.

Período de coleta	Horário de amostragem (h)	Profundidade de amostragem (m)	TLE (mg)	MPS Total (mg L^{-1})	COP (mg L^{-1})	COP (%)	NT (mg L^{-1})	C/N (molar)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
1	08:04	1	2,66	12,83	3,16	24,61	0,41	9,06	-22,15
	08:33	5	2,57	12,93	2,76	21,34	0,38	8,53	-21,70
	09:07	12	2,47	13,97	2,82	20,18	0,40	8,30	-22,19
2	11:16	1	2,76	16,28	3,51	21,55	0,58	7,11	-21,08
	11:43	5	2,72	15,56	4,32	27,75	0,89	5,64	-21,17
	12:19	12	2,55	17,14	6,04	35,24	0,78	9,05	-21,77
3	14:38	1	2,05	6,29	2,02	32,14	0,10	23,03	-23,76
	15:07	5	3,52	4,35	1,45	33,24	0,17	10,10	-21,64
	15:46	12	2,85	4,15	1,52	36,65	0,17	10,62	-22,37
4	20:16	1	3,04	10,40	3,78	36,35	0,50	8,83	-21,84
	21:00	5	1,77	22,33	7,23	32,40	1,00	8,44	-21,33
	21:54	12	2,07	21,71	4,53	20,88	0,66	7,95	-21,72
5	01:40	1	2,65	14,08	3,71	26,34	0,53	8,20	-21,61
	02:14	5	2,10	14,56	5,30	36,39	0,77	8,04	-21,60
	02:52	12	3,64	17,57	4,46	25,42	0,63	8,24	-22,18
6	04:37	1	3,35	17,09	3,64	21,27	0,71	5,98	-22,96
	05:08	5	3,08	16,59	4,34	26,14	0,63	7,98	-21,69
	05:53	12	3,03	17,58	6,81	38,73	0,94	8,43	-21,78

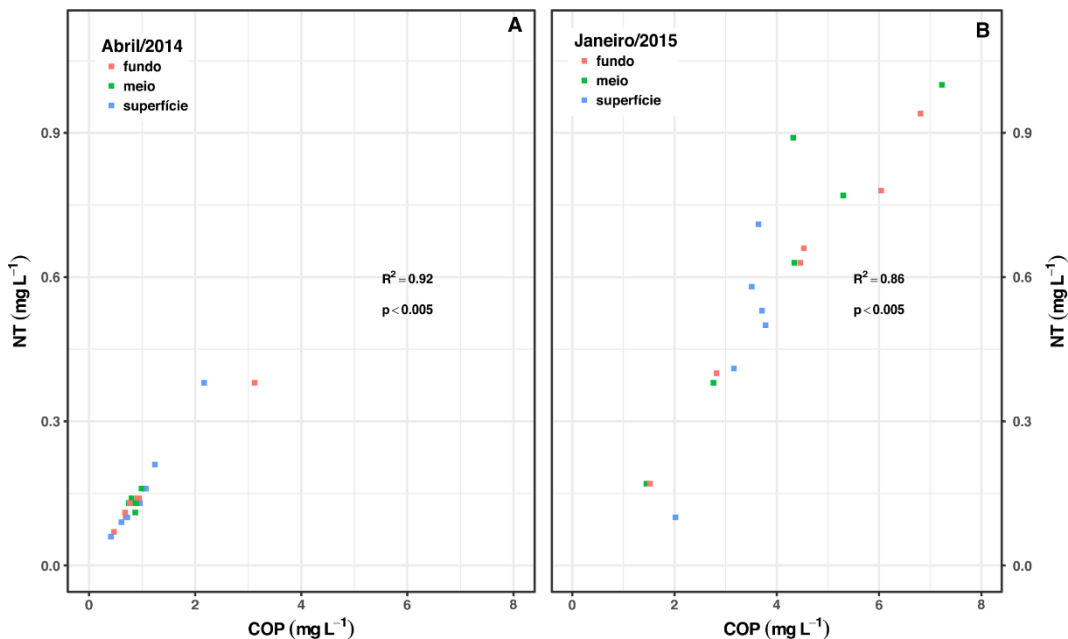


Figura 24. Correlação entre COP e NT em (a) abril/2014 e (b) janeiro/2015 considerando amostras coletadas em 1 m, 5 m e perto do fundo.

6.3.4.

Composição e distribuição de lipídios biomarcadores

Os lipídios biomarcadores no presente estudo incluíram 44 ácidos graxos, 41 PLFA (compostos saturados, mono-insaturados, poli-insaturados e ramificados), 13 esteróis (compostos insaturados e saturados) e 11 *n*-álcoois (compostos saturados de cadeia linear). Os resultados para as duas amostragens estão listados na Tabela 16, onde cada período de coleta representa a média das amostras coletadas na superfície, meia água e próximo ao fundo, no intervalo de tempo de cada amostragem. Os ácidos graxos, como metil ésteres ou FAMES, foram a classe de compostos mais abundante, com média de $14,4 \pm 2,13 \mu\text{g L}^{-1}$ (55,8 % do total de lipídios quantificados) em abril/2014 e $7,9 \pm 3,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (58,1 % do total de lipídios quantificados) em maio/2014. Os PLFAs foram a segunda classe mais abundante, com média de $8,69 \pm 1,28 \mu\text{g L}^{-1}$ (33,7 % do total) em abril/2014 e $3,34 \pm 1,69 \mu\text{g L}^{-1}$ (25,7 % do total) em janeiro/2015. A terceira classe mais abundante na amostragem de janeiro/2015 foi composta pelos esteróis, com $1,99 \pm 0,66 \mu\text{g L}^{-1}$ (15,5 % do total), porém os mesmos foram a terceira classe mais abundante na amostragem de abril/2014, com $1,14 \pm 1,11 \mu\text{g L}^{-1}$ (4,36 % do total). Finalmente, *n*-álcoois variaram entre $1,65 \pm 1,10 \mu\text{g L}^{-1}$ (6,21% do total) e $0,08 \pm 0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ (0,7 % do total) nas duas amostragens.

As concentrações dos lipídios totais quantificados, em todos os períodos de coleta, variaram de 9,63 a $29,64 \mu\text{g L}^{-1}$ considerando todas as amostras (Tabela 16). Os valores mais altos dos lipídios totais quantificados foram observados nos períodos 4 e 8 de abril/2014, ocorrendo nas marés preamar e vazante, respectivamente. Na amostragem de janeiro/2015, os valores variaram de 9,63 a $16,2 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo o menor valor encontrado no evento 1 durante a maré vazante.

Os ácidos graxos (FAs) ocorreram como compostos com predominância de cadeias com número de carbonos par variando de 14 a 30 átomos de C (C_{14} – C_{30}). Compostos de cadeia curta e saturados (SCFA, C_{14} - C_{18}) representaram média de $9,92 \pm 2,86 \%$ e $34,8 \pm 11,9 \%$ do total de FAs em cada amostragem. Altas concentrações de SCFA foram medidas na segunda amostragem, particularmente no evento 3 durante a preamar (Tabela 16). FAs mono-insaturados com C_{16} , C_{17} , C_{18} , C_{20} e C_{22} (MUFAs) contribuíram com proporções similares em ambas as amostragens, apresentando valor médio de $15,6 \pm 2,47 \%$ e $16,4 \pm 4,51 \%$ do total de FAs em abril/2014 e janeiro/2015,

respectivamente. O MUFA mais abundante foi o $C_{16:1}$. Ácidos graxos de cadeia longa (LCFA), compostos saturados com comprimento de cadeia $\geq C_{24}$ foram praticamente ausentes na segunda amostragem (0,79 % do total de FAs), porém representaram 8,28 % do total de FAs na primeira amostragem. Por outro lado, FAs poli-insaturados (PUFAs), com 18, 20 e 22 átomos de carbono e com 2 a 6 insaturações, foram abundantes na primeira campanha, representando 32,7 % do total de FAs, porém na segunda campanha, representaram cerca de 8 % do total de FAs. Finalmente, os FAs ramificados (*iso*- e *ante-iso*- C_{15} , C_{17} e 10-metil- C_{16}) foram mais abundantes na primeira amostragem ($12,2 \pm 4,18$ % do total de FAs) quando comparados com a segunda amostragem ($2,91 \pm 1,54$ % do total de FA).

Os fosfolipídios (PLFAs) ocorreram como compostos com a predominância de cadeias com numeração par variando de 14 a 26 átomos de C ($C_{14} - C_{26}$). Seus compostos de cadeia curta e saturados (SCFA, C_{14} - C_{18}) representaram média de $17,4 \pm 3,50$ % e $58,9 \pm 3,69$ % do total de PLFAs em cada amostragem. Altas concentrações de SCFA foram medidas na segunda amostragem, particularmente nos períodos de coleta 1 e 3 durante as marés vazante e preamar, respectivamente (Tabela 16). PLFAs mono-insaturados com C_{16} , C_{17} , C_{18} , C_{20} e C_{22} (MUFAs) apresentaram valor médio de $22,7 \pm 4,92$ % e $26,8 \pm 1,76$ % do total de PLFAs em abril/2014 e janeiro/2015, respectivamente. O MUFA mais abundante foi o $C_{16:1}$, sendo semelhante ao MUFA mais abundante dos FAs. Ácidos graxos de cadeia longa (LCFA), compostos saturados com comprimento de cadeia $\geq C_{24}$ foram praticamente ausentes na amostragem de janeiro/2015, representando menos de 0,8 % do total de PLFAs, já na amostragem de abril/2014 representaram cerca de 3,5 % do total. Compostos poli-insaturados (PUFAs), foram abundantes na primeira campanha, representando cerca de 40,2 % do total de PLFAs, já na segunda campanha representaram cerca de 5,2 % do total de PLFAs. Por fim, os PLFAs ramificados (*iso*- e *ante-iso*- C_{15} , C_{17} e 10-metil- C_{16}) foram mais abundantes na primeira amostragem ($16,1 \pm 5,72$ % do total de PLFAs) quando comparados com a segunda amostragem ($8,35 \pm 3,40$ % do total de PLFAs).

Treze esteróis entre C_{26} e C_{30} foram encontrados com concentrações totais apresentando valor médio de $1,14 \pm 1,11 \mu\text{g L}^{-1}$ em abril/2014 e $1,99 \pm 0,66 \mu\text{g L}^{-1}$ em abril/2014 (Tabela 16). Na primeira amostragem, colest-5en-3 β -ol (colesterol; $27\Delta^5$) foi o esterol mais abundante ($27,5 \pm 5,6$ % do total de esteróis), seguido 24-metilcolesta-5,22E-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,22}$; $17,5 \pm 2,6$ %), 24-etilcolesta-5-en-3 β -ol ($29\Delta^5$; $13,0 \pm 3,6$ %) e 24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,24(28)}$);

10,4 ± 2,56 %). Entretanto, durante a segunda amostragem, foi observada uma diminuição na contribuição de $29\Delta^5$ (6,3% do total de esteróis) e um aumento do colest-5,22-dien-3 β -ol ($27\Delta^{5,22}$; 11,4% do total de esteróis). Outros esteróis geralmente abundantes em sistemas aquáticos, como o 4 α ,23,24-trimetilcolest-22-en-3 β -ol (dinosterol, $30\Delta^{22}$) e 24-etilcolesta-5,22-dien-3 β -ol ($29\Delta^{5,22}$, estigmasterol) (Bianchi e Canuel, 2011), foram relativamente menos importantes, com uma contribuição global de 6-8 % do total de esteróis. Esses resultados destoam um pouco dos observados por Kalas *et al.* (2009), que mostraram uma alta contribuição de $29\Delta^5$ e $29\Delta^{5,22}$ para o MPS somente nas estações na porção norte da baía, mas não em sua desembocadura. Esteróis saturados (5 α -colest-3 β -ol, 5 α -24-metilcolest-3 β -ol e 5 α -24-etilcolest-3 β -ol) foram encontrados em menores concentrações. Por último, o esterol fecal 5 β -colest-3 β -ol (Bianchi e Canuel, 2011) foi detectado em todos os períodos de coleta da segunda campanha, em concentrações médias geralmente abaixo de 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$, mas atingindo 0,27 $\mu\text{g L}^{-1}$ no quinto período, na maré enchente (Tabela 16). Na primeira campanha sua contribuição não foi significativa (0,02 % do total de esteróis).

A última classe de lipídios biomarcadores quantificados (*n*-álcoois) foi marcada pela alta predominância de fitol (3,7,11,15-tetrametil-2-hexadeceno-1-ol) e dos *n*-álcoois C_{14} e C_{18} -álcool, que quando somados apresentaram mais de 80 % do total de *n*-álcoois, para as amostras da primeira campanha. Já na segunda campanha, houve predominância dos *n*-álcoois de cadeia longa, particularmente o C_{22} e C_{28} -álcool, ambos somando cerca de 51% do total de *n*-álcoois nesta campanha.

Tabela 16. Lipídios biomarcadores (ácidos graxos, PLFA, n-álcoois e esteróis) no material orgânico em suspensão nas duas amostragens (abril/2014 e janeiro/2015) no fundeio na Baía de Guanabara.

Período de Coleta	abril/2014								janeiro/2015					
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
Horário de amostragem (h)	07:40 às 08:30	10:31 às 11:15	13:22 às 14:10	16:24 às 17:20	19:17 às 20:15	00:00 às 01:10	03:53 às 05:10	07:30 às 08:30	08:04 às 9:10	11:16 às 12:20	14:38 às 15:50	20:16 às 21:55	01:40 às 2:52	04:37 às 5:55
^A Ácidos Graxos (µg L ⁻¹)														
Total	12,65	12,35	15,33	19,02	15,00	13,47	13,75	13,59	3,17	5,23	10,33	10,45	10,32	7,90
SCOH	2,08	1,68	3,47	4,08	3,24	1,94	1,98	2,20	1,88	3,05	6,63	5,97	6,13	4,68
LCOH	1,07	0,61	0,55	0,89	0,54	1,33	1,26	0,99	0,03	0,03	0,02	0,05	0,07	0,06
MUFA	3,19	4,56	4,09	5,76	3,63	3,92	3,79	3,41	0,91	1,71	2,64	3,24	2,72	2,21
PUFA	4,55	3,28	5,10	6,63	5,82	4,37	4,98	4,75	0,19	0,27	0,94	0,93	1,01	0,66
Ramificado	1,75	2,22	2,12	1,66	1,77	1,91	1,74	2,24	0,16	0,17	0,11	0,26	0,37	0,30
^B PLFA (µg L ⁻¹)														
Total	8,14	9,45	8,18	8,03	7,87	9,24	7,28	11,34	3,51	6,36	1,39	3,49	3,04	2,25
SCOH	1,35	1,76	1,43	1,31	1,02	1,83	1,73	1,52	2,16	3,69	0,90	1,98	1,78	1,21
LCOH	0,60	0,35	0,15	0,46	0,14	0,16	0,16	0,44	0,03	0,07	0,01	0,02	0,03	0,01
MUFA	1,45	1,82	2,01	1,52	1,65	1,93	2,33	3,12	0,92	1,87	0,35	0,99	0,78	0,59
PUFA	3,80	4,44	2,92	3,83	3,13	3,50	2,36	3,97	0,13	0,23	0,09	0,22	0,16	0,13
Ramificado	0,94	1,08	1,68	0,91	1,93	1,82	0,70	2,29	0,28	0,49	0,04	0,27	0,30	0,31
^C Álcoois (µg L ⁻¹)														
Total	1,09	0,89	1,64	1,18	1,94	1,50	0,77	4,20	0,19	0,08	0,02	0,09	0,09	0,02
SCOH	0,36	0,56	0,53	0,32	0,94	0,72	0,37	2,48	0,04	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
LCOH	nd	nd	nd	nd	0,02	0,02	0,01	0,03	0,10	0,06	0,02	0,08	0,07	0,02
Fitol	0,73	0,33	1,11	0,85	0,99	0,77	0,40	1,69	0,05	0,01	<lq	0,01	0,01	<lq
^D Esteróis (µg L ⁻¹)														
Total	0,53	3,73	1,35	1,06	1,14	0,45	0,38	0,52	2,76	1,97	1,18	1,88	2,74	1,42
26Δ ^{5,22}	0,03	0,13	0,04	0,04	0,03	0,01	0,01	0,01	0,07	0,05	0,02	0,05	0,07	0,03
27Δ ^{0,5b}	nd	nd	0,04	nd	0,01	0,02	0,01	0,04	0,13	0,09	0,01	0,12	0,27	0,15
27Δ ⁵	0,15	1,52	0,31	0,28	0,31	0,12	0,09	0,13	1,19	0,49	0,37	0,49	0,80	0,33
27Δ ^{5,22}	nd	nd	nd	nd	0,04	0,04	0,05	0,04	0,33	0,23	0,11	0,28	0,35	0,11
28Δ ⁵	0,04	0,28	0,08	0,12	0,09	0,02	0,02	0,03	0,05	0,02	0,13	0,04	0,05	0,02
28Δ ^{5,22}	0,08	0,66	0,29	0,20	0,21	0,08	0,07	0,07	0,28	0,25	0,10	0,21	0,31	0,14
28Δ ^{5,24(28)}	0,06	0,19	0,18	0,13	0,13	0,05	0,04	0,04	0,24	0,29	0,26	0,15	0,21	0,12
29Δ ⁵	0,09	0,64	0,21	0,13	0,16	0,05	0,03	0,05	0,21	0,15	0,05	0,10	0,17	0,10
29Δ ^{5,22}	0,04	0,29	0,14	0,09	0,09	0,03	0,03	0,03	nd	0,17	0,06	0,09	0,15	0,09
30Δ ²²	0,04	0,03	0,06	0,08	0,06	0,03	0,02	0,06	0,07	0,12	0,03	0,20	0,19	0,24
27Δ ⁰	nd	nd	nd	nd	0,01	0,01	0,01	0,02	0,11	0,06	0,03	0,08	0,11	0,05
28Δ ⁰	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,04	0,03	0,01	0,02	0,04	0,02
29Δ ⁰	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,04	0,03	0,01	0,02	0,03	0,02
Lipídios Totais (µg L ⁻¹)	22,40	26,42	26,51	29,29	25,96	24,66	22,18	29,64	9,63	13,64	12,93	15,91	16,19	11,59

nd = não detectado; <lq = abaixo do limite de detecção (0,01 µg L⁻¹); ^AÁcidos graxos: cadeia curta (SCFAs < C₂₂), cadeia longa (LCFA ≥ C₂₄), mono-insaturados (MUFAs: C₁₆, C₁₇, C₁₈, C₂₀ e C₂₂), poli-insaturados (PUFAs: C_{20:2}, C_{20:3}, C_{22:2}, C_{22:6}) e ramificados (*iso* e *ante-iso*- C₁₅ e C₁₇ e 10-metil-C₁₇); ^BPLFA: poli-insaturados (PUFAs: C_{20:2}, C_{20:3}, C_{22:2}, C_{22:6}) e ramificados (*iso* e *ante-iso*- C₁₅ e C₁₇ e 10-metil-C₁₇); ^Cn-álcoois: cadeia curta (SCOH ≤ C₂₂) e cadeia longa (LCOH ≥ C₂₄); ^D símbolo aΔ^{b,c} (a = número de átomos de C; b, c = posição da instauração na estrutura de C) significa: 24-norcolesta-5,22-dien-3β-ol (26Δ^{5,22}), 5β-colesta-3β-ol (27Δ^{0,5b}, coprostanol), colest-5-en-3β-ol (27Δ⁵, colesterol), colest-5,22E-dien-3β-ol (27Δ^{5,22}), 24-metilcolesta-5-en-3β-ol (28Δ⁵), 24-metilcolesta-5,22E-dien-3β-ol (28Δ^{5,22}), 24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3β-ol (28Δ^{5,24(28)}), 24-etilcolesta-5-en-3β-ol (29Δ⁵), 24-etilcolesta-5,22E-dien-3β-ol (29Δ^{5,22}), 4α-23,24-trimetil-5α-colest-22(E)-en-3β-ol (30Δ²²), 5α-colesta-3β-ol (27Δ⁰, colestanol) e 24-etil-5α-colesta-3β-ol (29Δ⁰).

6.3.5. Determinação da razão de fluxo da MOP

A razão de fluxo, de alguns parâmetros analisados da MOP, foi calculada baseada nos dados de transporte de massas d'água obtidos através das medidas de velocidade e intensidade das correntes, pela equipe da oceanografia da UERJ. O cálculo da razão de fluxo foi baseado no trabalho de Lazzari *et al.* (2016), onde os dados físicos foram integrados para os setores de superfície e meia-água e, meia-água e fundo, sendo depois multiplicados pela concentração média de cada variável química no mesmo setor, como mostrado na eq. 4.

$$RF = \sum \left((T_{(s-m)_i} \times M_{(s-m)_i}) + (T_{(m-f)_i} \times M_{(m-f)_i}) \right) \quad \text{equação 4}$$

onde, RF = razão de fluxo; T = transporte de massas; M = médias das concentrações dos parâmetros químicos; s-m = integração entre dados de superfície e meia-água; m-f = integração entre dados de meia-água e fundo e i = amostragem.

Os resultados obtidos para as razões de fluxos de MPS e COP, se encontram na Tabela 17. Os resultados indicaram comportamentos distintos em ambas as campanhas. Na primeira campanha (C1), ocorreu uma importação de material da plataforma continental para a BG, indicado pelos valores positivos das razões de fluxos. Já na segunda campanha (C2) houve exportação de material da BG para a plataforma continental, indicado pelos valores negativos das razões de fluxos. Estes resultados mostraram forte influência das marés, visto que em C1 a maré enchente foi a mais significativa e em C2 a maré vazante foi a de maior influência (Fig. 22 e 23). De forma geral, C1 possuiu uma maior razão de fluxo do que C2 para o MPS, já para o COP os valores obtidos se encontram na mesma ordem de grandeza.

Tabela 17. Razão de fluxo para o material particulado em suspensão (MPS) e para o carbono orgânico particulado (COP), em g dia⁻¹, referentes às campanhas de abril/2014 e janeiro/2015 (C1 e C2, respectivamente). Os valores negativos representam o transporte da BG em direção à plataforma continental.

Campanha	MPS (g dia ⁻¹)	COP (g dia ⁻¹)
C1	2,30 x 10 ⁷	9,66 x 10 ⁵
C2	-3,18 x 10 ⁶	-9,07 x 10 ⁵

6.4. Discussão

6.4.1. Caracterização das massas d'águas no local do fundeio

Os diagramas de Temperatura-Salinidade (TS) mostraram, em ambas as campanhas, uma coluna d'água estratificada. Na amostragem de abril/2014 é possível notar a presença de uma mistura de duas massas d'águas, as Águas Costeira e as Águas Centrais do Atlântico Sul (Fig. 25). A mistura destas duas massas d'água ocorrem em toda a extensão da coluna d'água. As águas costeiras (AC) são indicadas por temperaturas maiores do que 20 °C e salinidades inferiores a 33 (Castro *et al.*, 2006). As AC são definidas pela mistura de Águas Tropicais (AT) com a descarga de água doce da BG. A AT é descrita por Emílsson (1961) como sendo parte da massa de água quente e salina que ocupa a superfície do Atlântico Sul Tropical, a qual é transportada para o sul pela Corrente do Brasil (CB). Já a presença da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) é indicada por temperaturas acima de 6 °C e abaixo de 20 °C e salinidades entre 34,6 e 36,2 (Miranda, 1985). Na amostragem de janeiro/2015, observa-se a presença de águas de misturas, que consistem na mistura de AC e AT. A presença da AT não foi acentuada, apesar desta água ser encontrada geralmente na superfície, fora da desembocadura da baía, apresentando valores de $T > 22$ °C e de $S > 36$ (Bergamo, 2006; Moser *et al.*, 2016). Isso ocorreu provavelmente devido à intensa mistura de AC e AT, reduzindo os valores de salinidade superficial abaixo de 35,6.

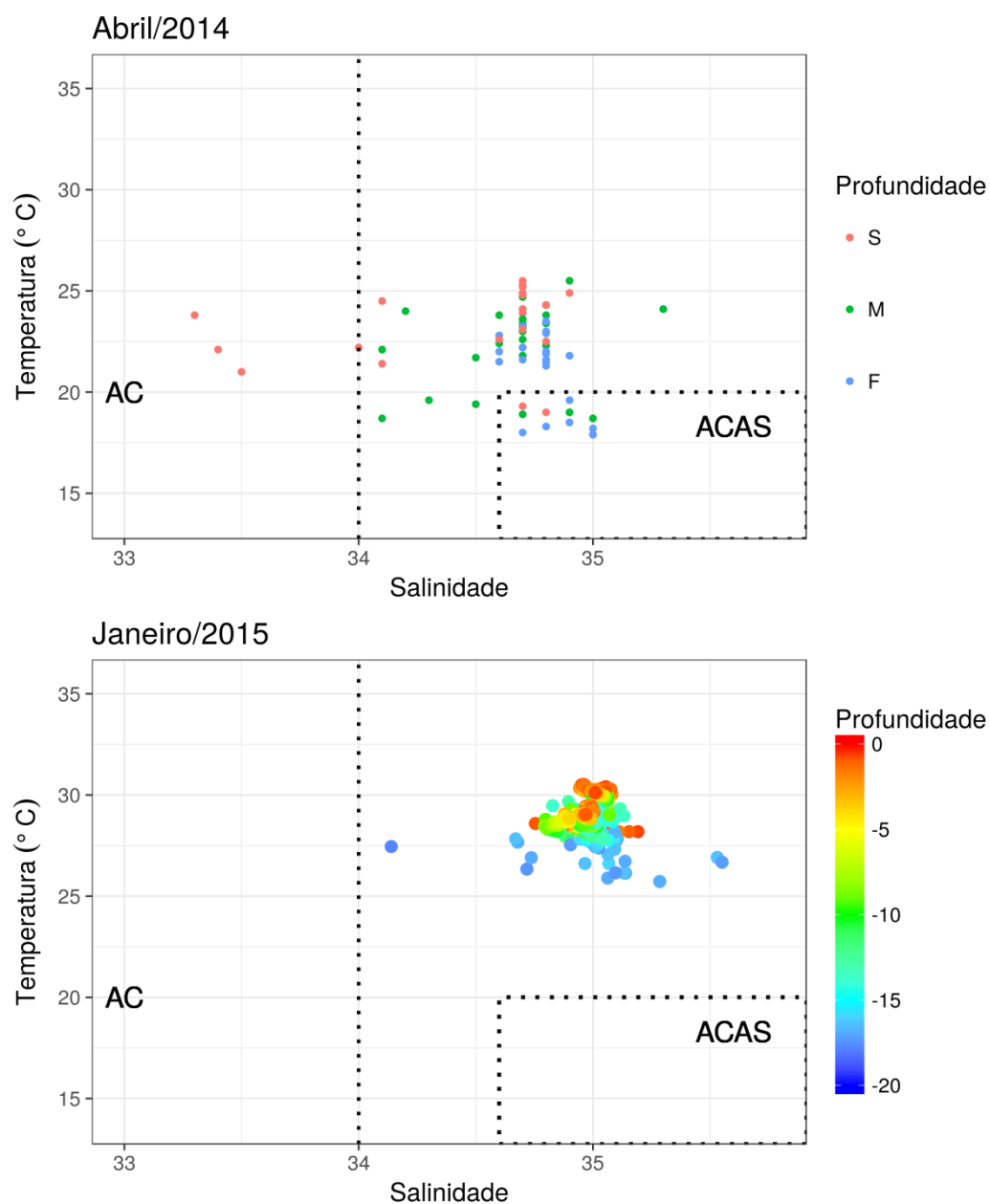


Figura 25. Diagramas de temperatura-salinidade das águas coletadas em (a) abril/2014 e (b) janeiro/2015 em um ponto fixo na desembocadura da Baía de Guanabara.

6.4.2.

Propriedades geoquímicas do *bulk* no carbono orgânico particulado

Os valores médios da razão molar C/N das partículas em suspensão foram similares em ambas as campanhas ($7,6 \pm 0,8$ em abril/2014 e $9,1 \pm 3,7$ em jan/2015). Esses valores sugerem a predominância da contribuição autóctone em vez da contribuição alóctone para o *pool* do material orgânico em suspensão (Bianchi e Canuel, 2011; Maksymowska *et al.*, 2000; Meyers, 1997; Wakeham e McNichol, 2014). A exceção foi um valor igual a 23,0, o qual é típico de MO terrestre (Cloern *et al.*, 2002), mas que é insignificante frente ao conjunto de amostras.

Com relação aos resultados obtidos para as razões de fluxo, pode-se perceber uma grande influencia das marés (enchente em C1, e vazante em C2). Os valores encontrados em C2 para MPS ($-3,18 \times 10^6 \text{ g dia}^{-1}$) e COP ($-9,07 \times 10^5 \text{ g dia}^{-1}$) se encontram na faixa de valores encontrados por Lazzari *et al.* (2016), com $-7,91 \times 10^4$ a $-1,83 \times 10^7 \text{ g dia}^{-1}$ e $-1,35 \times 10^3$ a $-1,07 \times 10^8 \text{ g dia}^{-1}$ para MPS e COP, respectivamente. Estes valores mostram o grande potencial exportador de COP da BG para a plataforma continental.

As composições isotópicas de carbono e nitrogênio da matéria orgânica particulada (MOP) também variaram dentro de valores normalmente atribuídos à matéria orgânica de origem autóctona ($\delta^{13}\text{C} = -21,9 \pm 1,5 \text{ ‰}$ e $\delta^{15}\text{N} = 3,8 \pm 0,9 \text{ ‰}$), com exceção de algumas amostras de superfície de abril/2014 que tiveram valores típicos de contribuição terrestre (Fig. 26). As amostras que tiveram os valores típicos de contribuição terrestre foram as coletadas no quarto e sétimo período durante a preamar, e a do sexto período de coleta durante a baixamar. Todas as amostras de MOP em abril/2014 tiveram empobrecimento de ^{13}C ($-19,8 < \delta^{13}\text{C} < -27,7 \text{ ‰}$) e ^{15}N ($\delta^{15}\text{N} < 5,6$), porém em janeiro/2015 foi observada uma tendência oposta, com enriquecimento de ^{13}C ($-23,8 < \delta^{13}\text{C} < -21,1 \text{ ‰}$). Não há dados de ^{15}N na segunda coleta para fazer uma comparação. A média dos resultados obtidos em de janeiro/2015 ($\delta^{13}\text{C} = -21,8 \text{ ‰}$) foi similar à media dos resultados obtidos na estação 6 (eixo sul) do transecto em janeiro/2014 ($\delta^{13}\text{C} = -22,1 \text{ ‰}$). Isto mostra que no mesmo período para locais próximos à desembocadura, há a ocorrência de alta atividade fotossintética.

Os resultados obtidos entre as duas amostragens do fundeio podem ser explicados pelas mudanças na atividade autotrófica de cada amostragem. Em janeiro/2015, o enriquecimento do isótopo mais leve durante o verão reflete uma grande atividade fotossintética (Foguel e Cifuentes, 1993). Neste período, para o

carbono, houve incorporação de HCO_3^- com ^{13}C -enriquecido resultando em mais $\delta^{13}\text{C}$ positivo (Middelburg e Nieuwenhuize, 2001). Valores de MOP isotopicamente enriquecidas também foram encontrados dentro da baía por Kalas *et al.* (2009) e em uma estação fixa próximo à desembocadura da BG, por Lazzari *et al.* (2016). Portanto, estes resultados indicam eventos de maior atividade fitoplanctônica ocorrendo na área de transição da Baía de Guanabara para o oceano costeiro. Um último ponto a ser abordado são os valores empobrecidos de ^{13}C ($\delta^{13}\text{C} < -24,0\text{‰}$) para as amostras de superfície nos períodos de coleta 4, 6 e 7 em abril/2014 (Fig. 26). Os valores obtidos nos períodos de coleta 6 e 7 podem estar relacionados com o escoamento de MO de origem terrestre-fluvial devido a chuva ocorrida durante a coleta no período da noite (Tabela 6). Já para o quarto período de coleta, este valor pode ser um outlier.

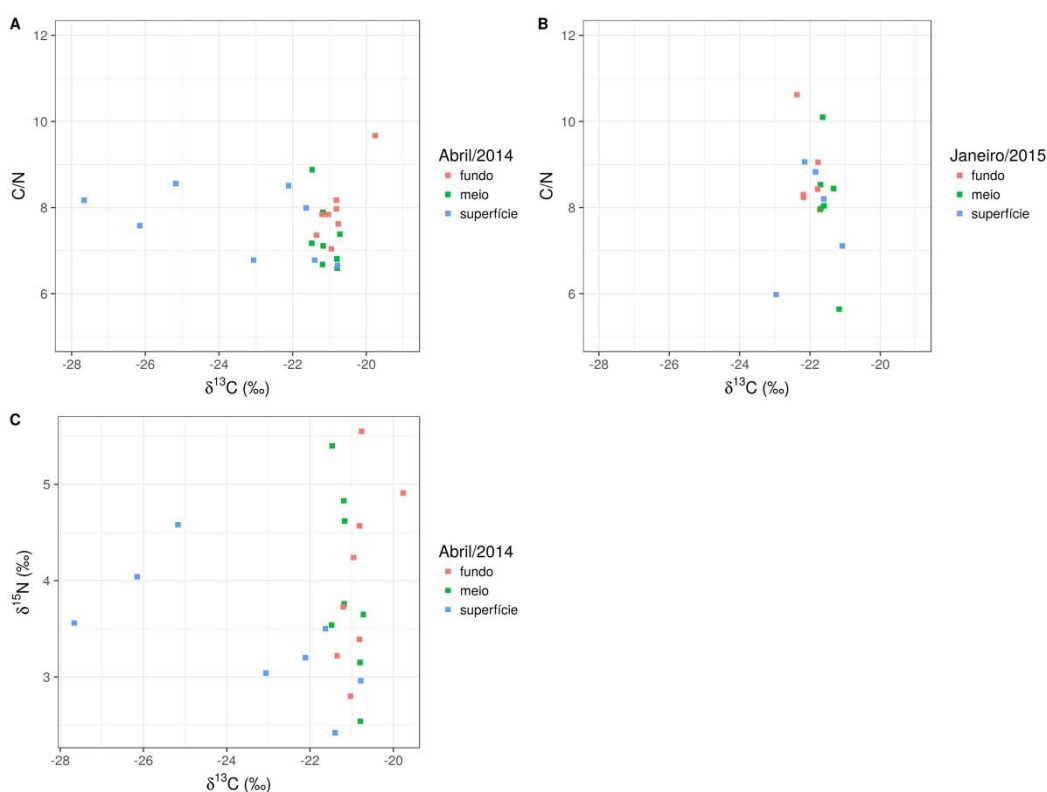


Figura 26. Gráficos dos resultados de C/N e $\delta^{13}\text{C}$ (a, b) e $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ (c) das amostragens de abril/2014 e janeiro/2015 em um ponto fixo na desembocadura da Baía de Guanabara.

6.4.3.

Caracterização da matéria orgânica em suspensão usando lipídios biomarcadores

A composição dos lipídios biomarcadores, nas amostras obtidas ao longo da coluna d'água, foi considerada para caracterizar com mais detalhes a origem da MOP no ponto fixo estabelecido na zona de transição baía-oceano costeiro. A abordagem tradicional de análise estatística multivariada (e.g., Canuel, 2001; Spivak *et al.*, 2007; Yunker *et al.*, 2005) não foi considerada neste trabalho, em função do número relativamente limitado de observações. Uma abordagem alternativa foi agrupar os marcadores mais representativos de determinado tipo de MO (Canuel *et al.*, 1995; McCallister *et al.*, 2006; Schmidt *et al.*, 2010; Yoshinaga *et al.*, 2008). Dessa forma, os grupos e respectivos marcadores considerados aqui foram os seguintes: (i) produção primária ou fontes autóctonas: soma dos esteróis 24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,22}$), 24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,24(28)}$) e 4 α ,23,24-trimetilcolesta-22-en-3 β -ol ($30\Delta^{22}$) e mais o total de ácidos poli-insaturados PUFA; (ii) terrestre/fluvial: soma de ácidos graxos de cadeia longa (LCFA) e *n*-álcoois de cadeia longa (LCOH); (iii) zooplâncton: soma de colesterol ($27\Delta^5$) e ácidos graxos mono-insaturados $C_{18:1w9}$ (soma de cis e trans); (iv) bactéria: soma de ácidos graxos iso- e ante-iso-ramificados com C_{15} e C_{17} .

O agrupamento foi avaliado considerando as concentrações absolutas de lipídios ($\mu\text{g L}^{-1}$, Fig. 27) e em concentrações de lipídios normalizadas para carbono orgânico ($\mu\text{g mgC}^{-1}$, Fig. 28). Não foi observada nas duas campanhas uma tendência clara de variação dos lipídios ao longo da coluna d'água e nem entre os períodos da maré. Isto contraria o observado nas coletas ao longo do transecto (item 5). Ambas as amostragens do fundeio apresentaram uma coluna d'água estratificada, sendo que em abril/2014 foi possível notar a presença de uma mistura de duas massas d'água (AC e ACAS) e em janeiro/2015, a presença de mistura entre água costeira (AC) e água tropical (AT). Este fato mostra que o local amostrado sofre grande influência da mistura com a água oceânica que mascara o sinal da baía.

Ambas as campanhas do fundeio apresentaram comportamentos diferenciados entre si, como pode ser confirmado com os resultados do *bulk* da MOP e também através da Fig. 27. No que se refere às contribuições de FAs e PLFAs (Tabela 16), a amostragem de abril/2014 apresentou maiores contribuições do que a de janeiro/2014. Os PLFAs, ao contrário dos FAs, indicam a presença de MO viável ou recentemente viável de bactérias, bem

como microalgas. Fontes específicas de componentes de ácidos graxos da BG indicaram que a MO derivada de fitoplâncton foi mais alta na amostragem de abril/2014 do que na de janeiro/2015. Isto é confirmado pela elevada abundância de ácidos poli-insaturados (PUFAs), que são comuns em muitas espécies de microalgas (Volkman *et al.*, 1989). Fontes de MO derivada de bactérias, também foram mais altas em abril/2014. Estas fontes foram confirmadas pela presença de ácidos ramificados *iso* e *ante-iso*. Os ácidos graxos mono-insaturados (MUFAs) não podem ser descritos como fontes específicas de bactérias como os ácidos ramificados (*iso* e *ante-iso*). Isto ocorre pois além dos MUFAs serem sintetizados por via anaeróbica, também podem ser biosintetizados por uma variedade de outros organismos (Canuel *et al.*, 1995). Entretanto, os MUFAs C_{16:1w7}, C_{18:1w9}, C_{20:1w9} e C_{22:1w9} podem confirmar a origem de MO fitoplanctônica (Scribe *et al.*, 1991). A contribuição dos MUFAs oriundos dos FAs foi maior em janeiro/2015 do que em abril/2014. A contribuição terrestre-fluvial foi confirmada através dos ácidos graxos de cadeia longa (LCFA), sendo esta contribuição mais acentuada em abril/2014.

A Fig. 27 mostra que concentrações absolutas mais acentuadas são observadas na amostragem de abril/2014, apesar deste período possuir os menores teores de COP. Este fato, ou seja, maior concentração de lipídios com menor teor de COP, aliado a uma acentuada contribuição de MO oriunda da PP, indica que há uma intensa atividade de organismos fotossintetizantes. Já o oposto é observado na amostragem de janeiro/2015, onde há uma menor concentração de lipídios com alto teor de COP. Isto sugere que o MPS pode conter um maior teor de material já processado pelo plâncton, ou seja, há uma maior quantidade de MO amorfa, ou em processo de remineralização. Essa campanha mostra que a comunidade planctônica estava apresentando uma tendência mais ativa em processar a matéria orgânica do que em produzi-la. A amostragem de abril/2014 apresentou uma maior contribuição de ácidos graxos ramificados oriundos dos PLFAs quando comparados aos da amostragem de janeiro/2015, indicando que em abril/2014 houve uma maior contribuição de MO oriunda de bactérias vivas. Em janeiro/2015 a contribuição de ácidos graxos mono-insaturados foi maior do que em abril/2014, indicando uma maior contribuição de MO morta, decorrente da excreção de MO pelos produtores secundários.

Na campanha de abril/2014, além de uma intensa contribuição de MO produzida pela PP, há também uma contribuição significativa de produção secundária, fato este, também observado na amostragem de janeiro/2014 no

transecto (Fig. 20). Isto condiz com a elevada eutrofização observada na BG em Carreira *et al.* (2002) e Cotovicz Jr *et al.* (2015). Já na amostragem de janeiro/2015 (Fig. 27-b) nota-se que há contribuições quase equivalentes de MO oriunda da PP e da produção secundária (i.e., zooplâncton). Isto sugere que a amostragem foi realizada em um momento de grande atividade de pastagem do zooplâncton (destaque para menores valores apresentados na Fig. 27-b). Através desses resultados, especula-se que no momento da coleta havia uma condição com menor disponibilidade de nutrientes e uma mudança da comunidade planctônica, com maior atividade dos produtores secundários.

Outra característica observada na Fig. 27-a é que a amostragem de abril/2014 apresenta uma expressiva influência de MO de origem terrestre-fluvial nas partículas em suspensão, apresentando contribuições bem próximas às das amostras de janeiro/2014 no transecto. Isto pode estar relacionado com eventuais chuvas na região, que podem ocasionar um aumento no escoamento dessa MO. Já nas amostras de janeiro/2015 (Fig. 27-b) isso não é observado, condizendo com os resultados obtidos na amostragem de maio/2014 no transecto, sugerindo uma retenção de MO liberada pela bacia de drenagem no sedimento da baía.

A contribuição de MO derivada de bactérias nas partículas em suspensão teve maior importância nas amostras de abril/2014, quando comparada com as de janeiro/2015. Esses dados confirmam as observações realizadas em Guenther *et al.* (2008), sobre a importância do metabolismo dos bacterioplânctons nas águas da entrada da BG, junto com o fitoplâncton, para a produção de COP.

Outra forma de avaliar a contribuição dos grupos ao *pool* de matéria orgânica em suspensão é através das concentrações dos lipídios biomarcadores normalizados para COP (Fig. 28). As distribuições dos lipídios, em concentrações normalizadas para COP, confirmam as observações obtidas para as concentrações absolutas. Entretanto, esses dados não mostraram diferenças significativas na distribuição de MO quando relacionados aos dados de composição isotópica em cada campanha.

Não há na literatura nenhuma informação prévia similar sobre os dados de PLFAs para a matéria particulada em suspensão na Baía de Guanabara para comparação. Entretanto, os demais marcadores podem ser comparados com os dados obtidos no transecto (item 5). As amostras do fundeio apresentaram valores de esteróis na faixa de 0,02 a 3,12 $\mu\text{g mgCOP}^{-1}$, *n*-álcoois de 0,01 a 5,32 $\mu\text{g mgCOP}^{-1}$ e FAs de 0,09 a 30,8 $\mu\text{g mgCOP}^{-1}$, já no transecto os valores

encontrados foram maiores, variando de 1,74 a 8,87 $\mu\text{g mgCOP}^{-1}$ para os esteróis, de 0,49 a 6,42 $\mu\text{g mgCOP}^{-1}$ para os *n*-álcoois e de 8 a 559,74 $\mu\text{g mgCOP}^{-1}$ para os FAs. Em ambas as amostragens a proporção relativa de cada grupo foi mantida. Entretanto, Kalas *et al.* (2009) encontrou uma variação menor de esteróis (1 a 4 $\mu\text{g mgCOP}^{-1}$) em amostras coletadas no interior da baía em 2009/2010. Considerando que a maior parte dos esteróis em ambos os estudos são derivados do plâncton, esta diferença nos esteróis normalizados com COP pode ser atribuída a um aumento na contribuição da produção primária para o *pool* de MOP na área estudada ao longo do tempo.

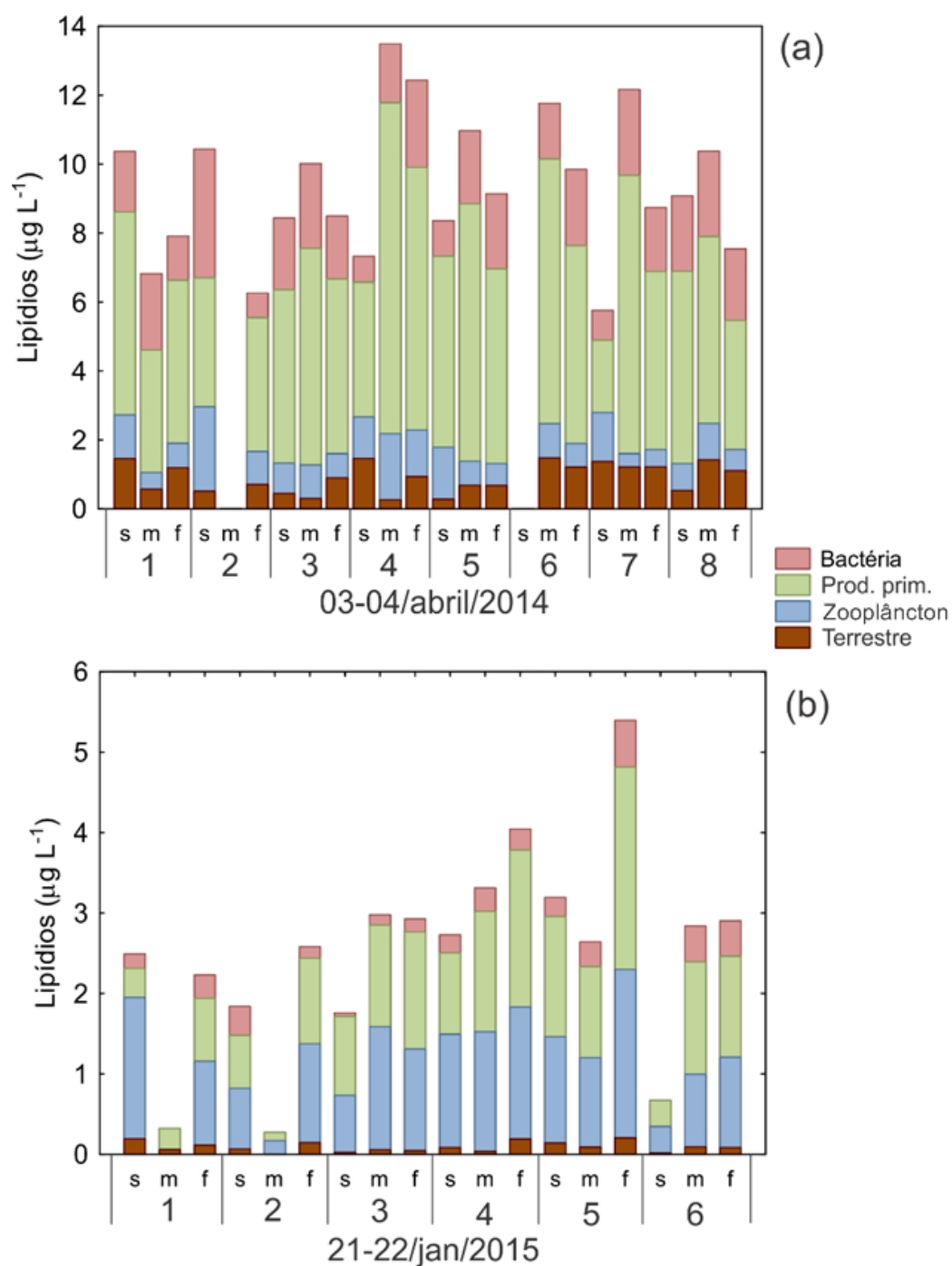


Figura 27. Distribuição dos lipídios, em concentração absoluta ($\mu\text{g L}^{-1}$) segundo agrupamento pelo tipo de matéria orgânica (bacteriana, produção primária, zooplâncton e terrestre) na campanha de (a) abril/2014 e (b) janeiro/2015. Resultados de acordo com a profundidade (s = superfície; m = meia água; f = fundo) e para cada um dos períodos de coleta realizados no fundo.

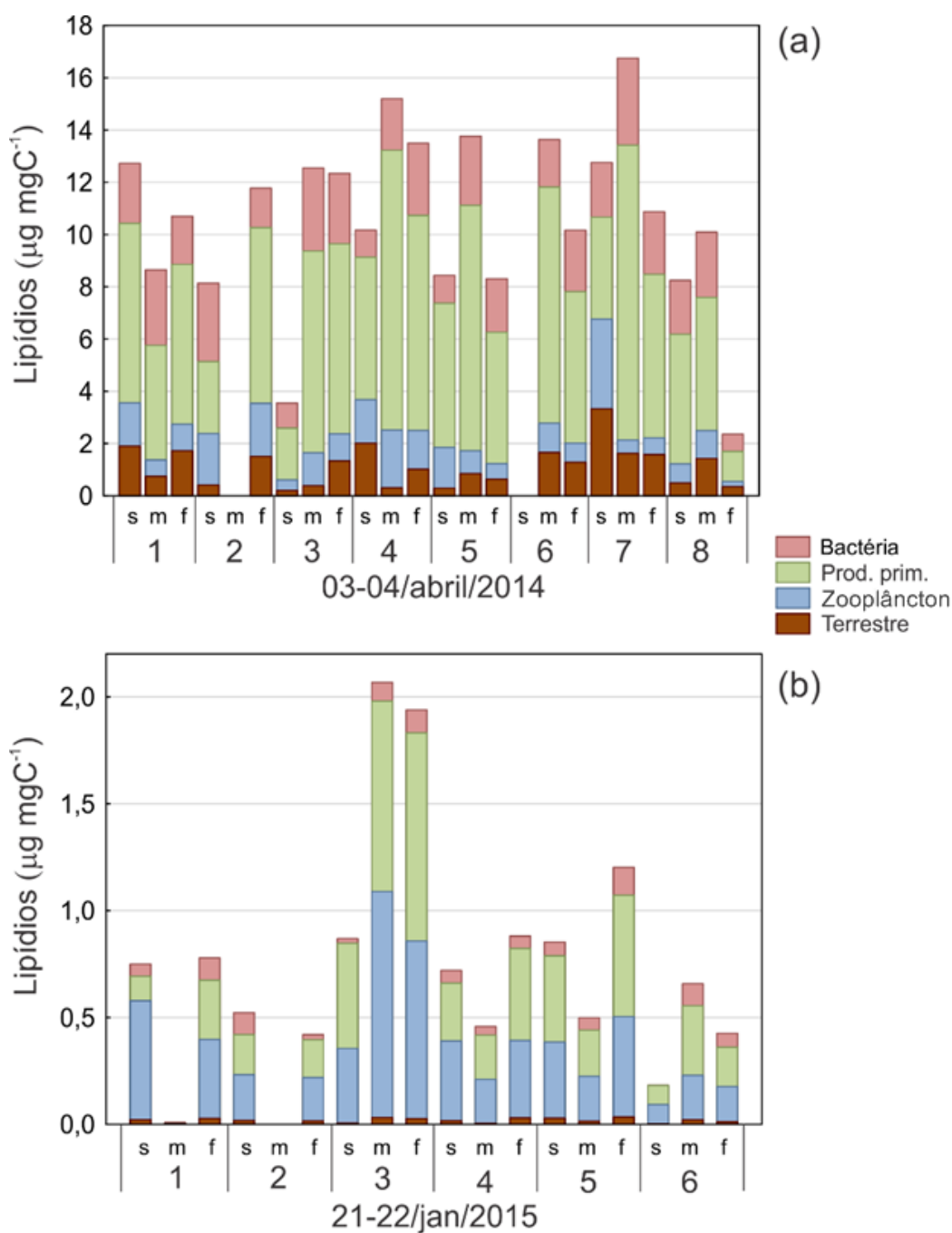


Figura 28. Distribuição dos lipídios, em concentração normalizada para carbono orgânico ($\mu\text{g mgC}^{-1}$) segundo agrupamento pelo tipo de matéria orgânica (bacteriana, produção primária, zooplânctos e terrestre) na campanha de (a) abril/2014 e (b) janeiro/2015. Resultados de acordo com a profundidade (s = superfície; m = meia água; f = fundo) e para cada um dos seis períodos de coleta realizados no fundeio.

6.4.4. Contribuições de MO derivadas de esgoto

O primeiro relato de coprostanol em partículas em suspensão em águas da região da desembocadura da Baía de Guanabara foi reportado no presente trabalho, durante um transecto realizado na zona de transição Baía de Guanabara-oceano costeiro (Martins *et al.*, 2016). A concentração média de coprostanol foi de $0,10 \pm 0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ considerando as duas amostragens. Este valor foi maior do que o valor médio, de ambas as amostragens do transecto, encontrado na estação 6 ($0,05 \pm 0,05 \mu\text{g L}^{-1}$). Entretanto, esse valor foi menor do que os medidos em uma estação fixa no eixo norte do ponto amostral, o qual teve uma média de $0,45 \pm 0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0,65 \pm 0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ (Lazzari *et al.*, 2016). Corroborando o resultado encontrado no transecto, afirmando que as partículas de esgoto são eficientemente "diluídas" por outros tipos de MO e/ou o coprostanol é degradado durante o transporte na coluna d'água oxigenada (Bianchi e Canuel, 2011).

Apesar das baixas concentrações de coprostanol ao longo da coluna d'água, a consideração de índices de diagnóstico pode auxiliar na confirmação da relevância de contaminação por esgoto. O índice adotado foi o reportado por Grimalt *et al.* (1990). Neste trabalho, a média global deste índice foi de $0,55 \pm 0,20$, muito semelhante ao limite proposto na literatura, confirmando a contaminação das partículas em suspensão por material fecal. De fato, na segunda amostragem os valores dessa razão foram maiores do que os meios globais, variando entre 0,22 e 0,81, indicando uma alta influência de material fecal nas partículas em suspensão em janeiro/2015.

7 Conclusões

A abordagem isotópica e dos lipídios biomarcadores permitiu com êxito a caracterização da MOP em suspensão em ambos os locais amostrados, durante o transecto e na estação fixa localizados na região da zona de transição Baía de Guanabara-oceano costeiro. A composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) indicou que o *bulk* da matéria orgânica é fortemente influenciado por processos autotróficos, que podem ocorrer tanto pela produção *in situ* quanto pela contribuição do material originado da baía. Esse cenário foi confirmado por meio de lipídios biomarcadores, e permite concluir que a Baía de Guanabara é diretamente (por meio da exportação de MO autóctone) e/ou indiretamente (pela exportação de nutrientes) responsável pelo aumento da produção de fitoplâncton na coluna d'água nas águas costeiras adjacentes à baía.

Contribuições de MO viável foram identificadas através da utilização dos biomarcadores PLFAs. Vale ressaltar que, esses marcadores foram utilizados pela primeira vez na região estudada.

Outro ponto importante, é que em ambos os locais de coleta, os processos autotróficos variaram amplamente entre os períodos de amostragem, indicando que a área de estudo é fortemente influenciada pelas condições oceanográficas prevaescentes.

Também foi possível identificar a exportação direta de material fecal na forma particulada para o oceano costeiro, embora este processo aparenta ser de baixa intensidade.

Outro resultado importante, é que em ambas as coletas foi possível constatar que a MO de origem terrestre e/ou aquática é retida na baía e provavelmente acumula-se nos sedimentos. Sugere-se que seja realizada a identificação e a quantificação da contribuição de fonte alóctona, proveniente da MO terrestre e/ou aquática que é retida na baía, a fim de melhor compreender os processos que levam ao aumento do armazenamento de MO no sedimento da baía.

Também foi possível calcular a razão de fluxo do material particulado em suspensão e do carbono orgânico particulado. Esses resultados sofrem forte influência das marés, sendo que em C2 houve grande exportação desses

materiais da BG para a plataforma continental. Isto mostra que a BG contribui para a formação de pluma da zona costeira, com alta exportação de material.

AL-FARAWATI, R. K.; EL-MARADNY, A.; NIAZ, G. R. Fecal sterols and pahs in sewage polluted marine environment along the eastern Red Sea coast, South of Jeddah, Saudi Arabia. **Indian Journal of Marine Sciences**, v. 38, n. 4, p. 404-410, 2009.

AMADOR, E. D. S. **Baía de Guanabara e ecossistemas periféricos - Homem e Natureza**. Rio de Janeiro: Reporarte Gráfica e Editora, 1997, 529 p.

BAÊTA, A. P. **Caracterização da matéria orgânica sedimentar no sistema de ressurgência de Cabo Frio**. 2008. 322 f. Tese (Doutorado). Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

BARRETT, S. M. *et al.* Sterols of 14 species of marine diatoms (*Bacillariophyta*). **Journal of Phycology**, v. 31, n. 3, p. 360-369, 1995.

BASSE, A. *et al.* Distribution of intact and core tetraether lipids in water column profiles of suspended particulate matter off Cape Blanc, NW Africa. **Organic Geochemistry**, v. 72, p. 1-13, 2014.

BAUER, J. E. *et al.* The changing carbon cycle of the coastal ocean. **Nature**, v. 504, n. 7478, p. 61-70, 2013.

BAUMGARTEN, M. G. Z.; WALLNER-KERSANACH, M.; NIENCHESKI, L. F. H. **Manual de Análises em Oceanografia Química**. Rio Grande, RS: 2010.

BAYONA, J. M.; FARRAN, A.; ALBAIGES, J. Steroid alcohols and ketones in coastal waters of the Western Mediterranean - sources and seasonal variability. **Marine Chemistry**, v. 27, n. 1-2, p. 79-104, 1989.

BELICKA, L. L. *et al.* The role of depositional regime on carbon transport and preservation in Arctic Ocean sediments. **Marine Chemistry**, v. 86, n. 1-2, p. 65-88, 2004.

BENNER, R.; HATCHER, P. G.; HEDGES, J. I. Early diagenesis of mangrove leaves in a tropical estuary: Bulk chemical characterization using solid-state ¹³C NMR and elemental analyses. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2003-2013, 1990.

BERGAMO, A. L. **Características hidrográficas, da circulação e dos transportes de volume e sal na Baía de Guanabara (RJ): variações sazonais e moduladas pela maré.** 2006. 200 f. (Doutorado). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

BIACHE, C.; PHILP, R. P. The use of sterol distributions combined with compound specific isotope analyses as a tool to identify the origin of fecal contamination in rivers. **Water Research**, v. 47, n. 3, p. 1201-1208, 2013.

BIANCHI, T. S. **Biogeochemistry of Estuaries.** ed. New York: Oxford University Press, 2007, 720 p.

BIANCHI, T. S.; CANUEL, E. A. **Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems.** 1st. ed. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 2011, 396 p.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959.

CALVERT, S. E. Oceanographic controls on the accumulation of organic matter in marine sediments. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 26, n. 1, p. 137-151, 1987.

CAMPOS, V. *et al.* Fecal Sterols in Estuarine Sediments as Markers of Sewage Contamination in the Cubatao Area, Sao Paulo, Brazil. **Aquatic Geochemistry**, v. 18, n. 5, p. 433-443, 2012.

CANUEL, E. A. Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach. **Organic Geochemistry**, v. 32, n. 4, p. 563-583, 2001.

CANUEL, E. A. *et al.* Climate Change Impacts on the Organic Carbon Cycle at the Land-Ocean Interface. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 40, p. 685-+, 2012.

CANUEL, E. A. *et al.* Molecular and isotopic tracers used to examine sources of organic-matter and its incorporation into the food webs of San-Francisco Bay. **Limnology and Oceanography**, v. 40, n. 1, p. 67-81, 1995.

CANUEL, E. A.; MARTENS, C. S. Seasonal variations in the sources and alteration of organic matter associated with recently-deposited sediments. **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 5, p. 563-577, 1993.

CARREIRA, R. D. S. *et al.* On the accumulation of organic matter on the southeastern brazilian continental shelf: a case study based on a sediment core from the shelf off Rio de Janeiro. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 60, n. 1, p. 75-87, 2012.

CARREIRA, R. S. **Investigação sobre o acréscimo da estocagem de carbono em ambientes fertilizados pela ação antropogênica: a Baía de Guanabara como modelo.** 2000. 227 f. Tese (Doutorado).

Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

CARREIRA, R. S. *et al.* Lipids in the sedimentary record as markers of the sources and deposition of organic matter in a tropical Brazilian estuarine-lagoon system. **Marine Chemistry**, v. 127, n. 1-4, p. 1-11, 2011a.

CARREIRA, R. S.; ARAUJO, M. P.; COSTA, T. L. F. D. Esteróis como indicadores do acúmulo de esgotos domésticos em sedimentos de um sistema estuarino-lagunar tropical (Mundaú-manguaba, AL). **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 64-70, 2011b.

CARREIRA, R. S. *et al.* Source and distribution of organic matter in sediments in the SE Brazilian continental shelf influenced by river discharges: An approach using stable isotopes and molecular markers. **Journal of Marine Systems**, v. 141, n. 0, p. 80-89, 2015.

CARREIRA, R. S. *et al.* Lipídios como indicadores de fontes e distribuição de matéria orgânica particulada em um complexo estuarino-lagunar tropical (Mundaú-Manguraba, AL). **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1915-1922, 2010.

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

CARREIRA, R. S. *et al.* Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 8, p. 1877-1882, 2011c.

CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R.; READMAN, J. W. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara

Bay, Brazil): space-time variations. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 60, n. 4, p. 587-598, 2004.

CARREIRA, R. S. *et al.* Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. **Marine Chemistry**, v. 79, n. 3–4, p. 207-227, 2002.

CASTRO, B. M. *et al.* Estrutura termohalina e circulação na região entre o Cabo de São Tomé (RJ) e o Chuí (RS). **O ambiente oceanográfico da plataforma continental e do talude na região sudeste-sul do Brasil**. Tradução. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2006. p.11-120.

CATANZARO, L. F.; BAPTISTA-NETO, J. A.; GUIMARÃES, M. S. D. Distinctive sedimentary process in Guanabara Bay - SE/Brazil, based on the analysis of echo-character (7.kHz). **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 22, n. 1, p. 69-83, 2004.

CHIKARAISHI, Y.; NARAOKA, H. Carbon and hydrogen isotope variation of plant biomarkers in a plant-soil system. **Chemical Geology**, v. 231, n. 3, p. 190-202, 2006.

CHIKARAISHI, Y.; YAMADA, Y.; NARAOKA, H. Carbon and hydrogen isotopic compositions of sterols from riverine and marine sediments. **Limnology and Oceanography**, v. 50, n. 6, p. 1763-1770, 2005.

CLOERN, J. E.; CANUEL, E. A.; HARRIS, D. Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. **Limnology and Oceanography**, v. 47, n. 3, p. 713-729, 2002.

CLOSE, H. G.; WAKEHAM, S. G.; PEARSON, A. Lipid and C-13 signatures of submicron and suspended particulate organic matter in the

Eastern Tropical North Pacific: Implications for the contribution of Bacteria. **Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers**, v. 85, p. 15-34, 2014.

COLOMBO, J. C.; SILVERBERG, N.; GEARING, J. N. Biogeochemistry of organic matter in the Laurentian Through, II. Bulk composition of the sediments and relative reactivity of major components during early diagenesis. **Marine Chemistry**, v. 51, p. 295-314, 1996.

CORDEIRO, L. G. S. M.; CARREIRA, R. S.; WAGENERA, A. L. R. Geochemistry of fecal sterols in a contaminated estuary in southeastern Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 39, n. 8, p. 1097-1103, 2008.

COSTA, R. L. D.; CARREIRA, R. S. A comparison between faecal sterols and coliform counts in the investigation of sewage contamination in sediments. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 53, n. 3-4, p. 157-167, 2005.

COTOVICZ JR, L. C. *et al.* A strong CO₂ sink enhanced by eutrophication in a tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil). **Biogeosciences**, v. 12, n. 20, p. 6125-6146, 2015.

CRANWELL, P. A. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. **Progress in Lipid Research**, v. 21, n. 4, p. 271-308, 1982.

DRENOVSKY, R. E. *et al.* Comparison of phospholipid fatty acid (PLFA) and total soil fatty acid methyl esters (TSFAME) for characterizing soil microbial communities. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 36, n. 11, p. 1793-1800, 2004.

DRUFFEL, E. R. M.; WILLIAMS, P. M. Importance of isotope measurements in marine organic geochemistry. **Marine Chemistry**, v. 39, n. 1-3, p. 209-215, 1992.

EGANHOUSE, R. P. **Molecular markers and environmental organic geochemistry: an overview.** ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society. 671: 1-20 p. 1997.

EGLINTON, T. I.; EGLINTON, G. Molecular proxies for paleoclimatology. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 275, n. 1-2, p. 1-16, 2008.

EMÍLSSON, I. The shelf and coastal waters off southern Brazil. **Boletim do Instituto Oceanográfico**, v. 11, p. 101-112, 1961.

ENGLINTON, G.; MURPHY, M. T. J. **Organic geochemistry - methods and results.** 1st. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1969,

ESPINOSA, L. F. *et al.* Water column distribution of phospholipid-derived fatty acids of marine microorganisms in the Humboldt Current system off northern Chile. **Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography**, v. 56, n. 16, p. 1039-1048, 2009.

FARQUHAR, G. D. On the nature of carbon isotope discrimination in c-4 species. **Australian Journal of Plant Physiology**, v. 10, n. 2, p. 205-226, 1983.

FARQUHAR, G. D.; EHLERINGER, J. R.; HUBICK, K. T. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, v. 40, p. 503-537, 1989.

FARQUHAR, G. D.; OLEARY, M. H.; BERRY, J. A. On the relationship between carbon isotope discrimination and the inter-cellular carbon-dioxide concentration in leaves. **Australian Journal of Plant Physiology**, v. 9, n. 2, p. 121-137, 1982.

FEEMA. Projeto de recuperação gradual do ecossistema da Baía de Guanabara. 1990.

FERNANDES, M. B. *et al.* Sedimentary 4-desmethyl sterols and n-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capibaribe River, Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 231, n. 1, p. 1-16, 1999.

FICHEZ, R. *et al.* Isotopic and biochemical composition of particulate organic matter in a shallow water estuary (Great Ouse, North Sea, England). **Marine Chemistry**, v. 43, n. 1–4, p. 263-276, 1993.

FOGEL, M. L.; CIFUENTES, L. A. Isotope fractionation during primary production. **Organic Geochemistry - Principles and Application**. Tradução. ed. New York: Plenum Press, 1993. p.73-98.

FOGUEL, M. L.; CIFUENTES, L. A. Isotope fractionation during primary production. **Organic Geochemistry: Principles and Applications**. Tradução. ed. NY: Plenum Press, 1993. p.77-100.

FONSECA, E. M. *et al.* Stormwater impact in Guanabara Bay (Rio de Janeiro): Evidences of seasonal variability in the dynamic of the sediment heavy metals. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 130, n. 0, p. 161-168, 2013.

GASKELL, S. J.; EGLINTON, G. Sterols of a comtemporany lacustrine sediment. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 40, n. 10, p. 1221-1228, 1976.

GOÑI, M. A.; HEDGES, J. I. Sources and reactivities of marine-derived organic matter in coastal sediments as determined by alkaline CuO oxidation **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 14, p. 2965-2981, 1995.

GRILO, C. F. *et al.* Evaluation of the influence of urbanization processes using mangrove and fecal markers in recent organic matter in a tropical tidal flat estuary. **Applied Geochemistry**, v. 38, n. 0, p. 82-91, 2013.

GRIMALT, J. O. *et al.* Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. **Environmental Science & Technology**, v. 24, n. 3, p. 357-363, 1990.

GROSSI, V.; CARADEC, S.; GILBERT, F. Burial and reactivity of sedimentary microalgal lipids in bioturbated Mediterranean coastal sediments. **Marine Chemistry**, v. 81, n. 1-2, p. 57-69, 2003.

GUCKERT, J. B. *et al.* Phospholipid, ester-linked fatty-acid profiles as reproducible assays for changes in prokaryotic community structure of estuarine sediments. **Fems Microbiology Ecology**, v. 31, n. 3, p. 147-158, 1985.

GUENTHER, M. *et al.* Small time scale plankton structure variations at the entrance of a tropical eutrophic bay (Guanabara Bay, Brazil). **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 60, n. 4, p. 405-414, 2012.

GUENTHER, M. *et al.* Dynamics of bacterial carbon metabolism at the entrance of a tropical eutrophic bay influenced by tidal oscillation. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 50, n. 2, p. 123-133, 2008.

HARVEY, H. R. Sources and cycling of organic matter in the marine water column. **Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA**. Tradução. ed. Berlin Heidelberg: Springer v.2N, 2006. cap. 1, p.1-25. (The Handbook of Environmental Chemistry).

HARVEY, H. R.; BELICKA, L. L.; MACDONALD, R. W. Sources and transport of organic carbon to shelf, slope, and basin surface sediments of the Arctic Ocean. **Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers**, v. 49, n. 8, p. 1463-1483, 2002.

HEDGES, J. I.; STERN, J. H. Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids. **Limnology and Oceanography**, v. 29, n. 3, p. 657-663, 1984.

HOBBIÉ, J. E. Estuarine science: the key to progress in coastal ecological research. **Estuarine Science: A Synthetic Approach to Research and Practice**. Tradução. ed. Washington, D.C.: Island Press, 2000. p.1-11.

JAFFÉ, R.; XU, Y.; SIMONEIT, B. R. T. Occurrence of long-chain n-alkenols, diols, keto-ols and sec-alkanols in a sediment core from a hypereutrophic, freshwater lake. **Organic Geochemistry**, v. 38, n. 6, p. 870-883, 2007.

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

JICA 1994 - *The study on recuperation of the Guanabara Bay ecosystem*.

KALAS, F. A. *et al.* Molecular and isotopic characterization of the particulate organic matter from an eutrophic coastal bay in SE Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 29, n. 19, p. 2293-2302, 2009.

KERHERVÉ, P. *et al.* Stable isotopes ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) in settling organic matter of the northwestern Mediterranean Sea: biogeochemical implications. **Oceanologica Acta**, v. 24, Supplement 1, n. 0, p. 77-85, 2001.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. **An introduction to organic geochemistry**. ed. Essex, UK: Longman Scientific & Technical, 1993,

KJERFVE, B. *et al.* Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 17, n. 13, p. 1609-1643, 1997.

LAZZARI, L. *et al.* Estuary adjacent to a megalopolis as potential disrupter of carbon and nutrient budgets in the coastal ocean. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 10, p. 1750-1765, 2016.

LEBLOND, J. D.; CHAPMAN, P. J. 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**, v. 38, n. 4, p. 670-682, 2002.

LIBES, S. M. **Introduction to Marine Biogeochemistry**. 2a. ed. Academic Press, 2009, 928 p.

LICHTFOUSE, E. Compound-specific isotope analysis. Application to archaeology, biomedical sciences, biosynthesis, environment, extraterrestrial chemistry, food science, forensic science, humic substances, microbiology, organic geochemistry, soil science and sport. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 14, n. 15, p. 1337-1344, 2000.

LOH, A. N.; BAUER, J. E.; CANUEL, E. A. Dissolved and particulate organic matter source-age characterization in the upper and lower Chesapeake Bay: A combined isotope and biochemical approach. **Limnology and Oceanography**, v. 51, n. 3, p. 1421-1431, 2006.

LOOMIS, S. E. *et al.* Calibration and application of the branched GDGT temperature proxy on East African lake sediments. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 357, p. 277-288, 2012.

LOURENÇO, R. A. **Metodologia para a determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos - hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, esteróis e alquenonas**. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado). Instituto Oceanográfico (IO), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo.

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

MACKO, S. A.; ENGEL, M. H.; PARKER, P. L. Early diagenesis of organic matter in sediments: assessment of mechanisms and preservation by the use of isotopic molecular approaches. **Organic Geochemistry**. Tradução. ed. New York and London: Plenum Press, 1993. p.211-224. (Topics in Geobiology).

MAKSYMOWSKA, D. *et al.* Chemical and isotopic composition of the organic matter sources in the Gulf of Gdansk (Southern Baltic Sea). **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 51, n. 5, p. 585-598, 2000.

MANNINO, A.; HARVEY, H. R. Lipid composition in particulate and dissolved organic matter in the Delaware Estuary: Sources and diagenetic patterns. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 15, p. 2219-2235, 1999.

MANSOUR, M. P. *et al.* Very-long-chain (C-28) highly unsaturated fatty acids in marine dinoflagellates. **Phytochemistry**, v. 50, n. 4, p. 541-548, 1999.

MARTINELLI, L. A. *et al.* Stable carbon isotope variation in C3 and C4 plants along the Amazon River. **Nature**, v. 353, n. 6339, p. 57-59, 1991.

MARTINELLI, L. A. *et al.* **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis**. 1a. ed. ed. São Paulo: Oficina de Textos 2009, 144 p.

MARTINS, C. C. *et al.* Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary (Paranaguá estuarine system, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 11, p. 2137-2143, 2010.

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

MARTINS, C. C. *et al.* Input of organic matter in a large South American tropical estuary (Paranaguá Estuarine System, Brazil) indicated by sedimentary sterols and multivariate statistical approach. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1585-1594, 2011.

MARTINS, J. *et al.* Characterization of particulate organic matter in a Guanabara Bay- coastal ocean transect using elemental, isotopic and molecular markers. **Pan-American Journal of Aquatic Sciences**, v. 11, n. 4, p. 276, 2016.

MATER, L. *et al.* Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, p. 725-734, 2004.

MATSUMOTO, G. I.; KANDA, H. Hydrocarbons, sterols and hydroxyl acids in Antarctic lakes. **Antartic Record**, v. 87, p. 23-31, 1985.

MAUAD, C. R. *et al.* Reconstructing Historical Changes in Combustion Patterns by Means of Black Carbon and PAH Evaluation in Dated Sediments from Guanabara Bay, Rio de Janeiro. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 11, p. 1818-1831, 2013.

MCCALLISTER, S. L. *et al.* Sources of estuarine dissolved and particulate organic matter: A multi-tracer approach. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 4, p. 454-468, 2006.

MEAD, R.; GONI, M. A. A lipid molecular marker assessment of sediments from the Northern Gulf of Mexico before and after the passage of Hurricane Lili. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 9, p. 1115-1129, 2006.

MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v. 114, p. 289-302, 1994.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5-6, p. 213-250, 1997.

MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 2, p. 261-289, 2003.

MEYERS, P. A.; ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 7, p. 867-900, 1993.

MIDDELBURG, J. J.; NIEUWENHUIZE, J. Nitrogen isotope tracing of dissolved inorganic nitrogen behaviour in tidal estuaries. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 53, p. 385-391, 2001.

MIRANDA, L. B. Forma de correlação T-S de massa d'água da regiões costeira e oceânica entre o cabo de São Tomé (RJ) e a Ilha de São Sebastião (SP, Brasil). **Boletim Instituto Oceanográfico**, v. 33, n. 2, p. 105-119, 1985.

MOLLENHAUER, G. *et al.* Organic carbon accumulation in the South Atlantic Ocean: its modern, mid-Holocene and last glacial distribution. **Global and Planetary Change**, v. 40, n. 3-4, p. 249-266, 2004.

MOSER, G. A. O. *et al.* The influence of surface low-salinity waters and cold subsurface water masses on picoplankton and ultraplankton distribution in the continental shelf off Rio de Janeiro, SE Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 120, p. 82-95, 2016.

MUDGE, S. M.; NORRIS, C. E. Lipid biomarkers in the Conwy Estuary (North Wales, U.K.): a comparison between fatty alcohols and sterols. **Marine Chemistry**, v. 57, n. 1-2, p. 61-84, 1997.

NAKANISHI, T. *et al.* Distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraethers, alkenones and polyunsaturated fatty acids in suspended particulate organic matter in the East China Sea. **Journal of Oceanography**, v. 68, n. 6, p. 959-970, 2012.

NETO, F. R. A. *et al.* Evolution of tricyclic alkanes in the Espirito Santo Basin, Brazil. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 50, n. 9, p. 2069-2072, 1986.

NETO, J. A. B. *et al.* Geochronology and heavy metal flux to Guanabara Bay, Rio de Janeiro state: a preliminary study. **Anais Da Academia Brasileira De Ciencias**, v. 85, n. 4, p. 1317-1327, 2013.

NICHOLS, P. D. *et al.* The fatty acid and sterol composition of two marine dinoflagellates. **Phytochemistry**, v. 23, n. 5, p. 1043-1047, 1984.

PARRISH, C. C. *et al.* Lipid and phenolic biomarkers in marine ecosystems: analysis and applications. **The Handbook of Environmental Chemistry**. Verlag: Springer, v.5, 2000. p.193-223.

PASSOS, M. A.; LOPES, T. F.; CARREIRA, R. S. Sterols as indicators of sewage accumulation in sediments of a tropical estuarine-lagoon system (Mundaú - Manguaba. AL). **Quimica Nova**, v. 34, n. 1, p. 64-70, 2011.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The biomarker guide: biomarkers and isotopes in the environment and human history**. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. 2 ed. United Kingdom: Cambridge University Press, 2005, 496 p.

PETRISIC, M. G.; OGRINC, N. Lipid Biomarkers of Suspended Particulate Organic Matter in Lake Bled (NW Slovenia). **Geomicrobiology Journal**, v. 30, n. 4, p. 291-301, 2013.

PHILP, R. P.; OUNG, J. N. Biomarkers - occurrence, utility, and detection. **Analytical Chemistry**, v. 60, n. 15, p. A887-&, 1988.

POERSCHMANN, J.; CARLSON, R. New fractionation scheme for lipid classes based on "in-cell fractionation" using sequential pressurized liquid extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1127, n. 1-2, p. 18-25, 2006.

QUARESMA, V. S.; DIAS, G. T. M.; BAPTISTA NETO, J. A. Caracterização da ocorrência de padrões de sonar de varredura lateral e sísmica de alta frequência (3,5 e 7,0 kHz) na porção sul da Baía de Guanabara - RJ. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 18, p. 201-214, 2000.

RADA, J. P. *et al.* Sewage contamination of sediments from two Portuguese Atlantic coastal systems, revealed by fecal sterols. **Marine Pollution Bulletin**, 2016.

RAMPEN, S. W. *et al.* A comprehensive study of sterols in marine diatoms (Bacillariophyta): Implications for their use as tracers for diatom productivity. **Limnology and Oceanography**, v. 55, n. 1, p. 91-105, 2010.

RIBEIRO, M. A. T. S. B. **Determinação da origem da matéria orgânica sedimentar através de marcadores moleculares lipídicos (álcoois lineares e esteróis) no sistema lagunar Mundaú-Manguaba -AL.** 2008. 97 f. Dissertação (Mestre). Geociências (Geoquímica Ambiental), Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ.

RICHARD, E. C. *et al.* Historical Evolution of Organic Matter Accumulation in a Coastal Bay in the SW Atlantic, Brazil: Use of Sterols and n-Alcohols as Molecular Markers. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 8, p. 1380-1390, 2014.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 1 ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.

RONTANI, J.-F.; VOLKMAN, J. K. Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 1, p. 1-35, 2003.

ROSSI-WONGTSCHOWSKI, C. L. D. B.; MADUREIRA, L. S.-P. **O ambiente oceanográfico da plataforma continental e do talude na região sudeste-sul do Brasil**. 1a. ed. São Paulo: Editada da Universidade de São Paulo, 2006, 472 p.

RUTTENBERG, K. C.; GONI, M. A. Phosphorus distribution, C:N:P ratios, and delta $^{13}\text{C}_{\text{oc}}$ in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: Tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. **Marine Geology**, v. 139, n. 1-4, p. 123-145, 1997.

SALIOT, A. *et al.* Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environmen. **Marine Chemistry**, v. 36, n. 1-4, p. 233-248, 1991.

SANTOS, E. S.; CARREIRA, R. D. S.; KNOPPERS, B. A. Sedimentary sterols as indicators of environmental conditions in Southeastern Guanabara Bay, Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 56, n. 2, p. 97-113, 2008.

SARGENT, J. R. The structure, function, and metabolism of lipids in marine organisms. **Biochemical and Biophysical Perspectives in Marine Biology**. Tradução. Academic Press ed. New York: Academic Press, v.3, 1976. p.149-212.

SCHEFUß, E. *et al.* Lipid biomarkers as major source and preservation indicators in SE Atlantic surface sediments. **Deep-Sea Research Part I- Oceanographic Research Papers**, v. 51, n. 9, p. 1199-1228, 2004.

SCHMIDT, F.; HINRICHS, K.-U.; ELVERT, M. Sources, transport, and partitioning of organic matter at a highly dynamic continental margin. **Marine Chemistry**, v. 118, n. 1-2, p. 37-55, 2010.

SCHOUTEN, S.; HOPMANS, E. C.; DAMSTE, J. S. S. The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: A review. **Organic Geochemistry**, v. 54, p. 19-61, 2013.

SCHULTE, S.; MANGELSDORF, K.; RULLKOTTER, J. Organic matter preservation on the Pakistan continental margin as revealed by biomarker geochemistry. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 10, p. 1005-1022, 2000.

SCRIBE, P. *et al.* Fatty acids as biomarkers of planktonic inputs in the stratified estuary of the Krka River, Adriatic Sea: relationship with pigments. **Marine Chemistry**, v. 32, n. 2-4, p. 299-312, 1991.

SHI, W. *et al.* Variability in the distribution of lipid biomarkers and their molecular isotopic composition in Altamaha estuarine sediments: implications for the relative contribution of organic matter from various sources. **Organic Geochemistry**, v. 32, n. 4, p. 453-467, 2001.

SHIM, W. J. *et al.* Application of nonylphenol and coprostanol to identification of industrial and fecal pollution in Korea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, n. 1, p. 101-107, 2007.

SICRE, M. A. *et al.* Aquatic distribution of 4-desmethyl sterols in the Chang Jiang Estuary, China. **Marine Chemistry**, v. 42, n. 1, p. 11-24, 1993.

SICRE, M. A.; TIAN, R. C.; SALIOT, A. Marine organic biogeochemistry. **Oceanis**, v. 20, n. 1-2, p. 1-197, 1994.

SILVA, T. R. *et al.* Source characterization using molecular distribution and stable carbon isotopic composition of n-alkanes in sediment cores

from the tropical Mundaú–Manguaba estuarine–lagoon system, Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 53, n. 0, p. 25-33, 2012.

SOARES-GOMES, A. *et al.* An environmental overview of Guanabara Bay, Rio de Janeiro. **Regional Studies in Marine Science**, 2016.

SPIVAK, A. C. *et al.* Top-down and bottom-up controls on sediment organic matter composition in an experimental seagrass ecosystem. **Limnology and Oceanography**, v. 52, n. 6, p. 2595-2607, 2007.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. ed. John Wiley & Sons, 2012,

SUMMONS, R. E. Biogeochemical cycles: a review of fundamental aspects of organic matter formation, preservation and composition. **Organic Geochemistry: Principles and Applications**. Tradução. ed. New York: Plenum Press, 1993. cap. 1, p.3-21.

SUN, M.-Y. *et al.* Impact of seasonal hypoxia on diagenesis of phytol and its derivatives in Long Island Sound. **Marine Chemistry**, v. 62, n. 1–2, p. 157-173, 1998.

SUZUKI, N.; RATNAYAKE, N. P.; MATSUBARA, M. Sources of long chain fatty acids in deep sea sediments from the Bering Sea and the North Pacific Ocean. **Organic Geochemistry**, v. 36, n. 4, p. 531-541, 2005.

TAKADA, H.; EGANHOUSE, R. P. Molecular markers of anthropogenic waste. **Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation**. Tradução. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998. p.2883-2940.

THOUMELIN, G.; BODINEAU, L.; WARTEL, M. Origin and transport of organic matter across the Seine estuary: fatty acid and sterol variations. **Marine Chemistry**, v. 58, p. 59-51, 1997.

TOLOSA, I. *et al.* Carbon sources in suspended particles and surface sediments from the Beaufort Sea revealed by molecular lipid biomarkers and compound-specific isotope analysis. **Biogeosciences**, v. 10, n. 3, p. 2061-2087, 2013.

TOLOSA, I. *et al.* Distribution of sterol and fatty alcohol biomarkers in particulate matter from the frontal structure of the Alboran Sea (S.W Mediterranean Sea). **Marine Chemistry**, v. 82, n. 3-4, p. 161-183, 2003.

VELINSKY, D. J.; FOGEL, M. L. Cycling of dissolved and particulate nitrogen and carbon in the Framvaren Fjord, Norway: stable isotopic variations. **Marine Chemistry**, v. 67, n. 3-4, p. 161-180, 1999.

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

VOLKMAN, J. K. Sterols in microorganisms. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 60, n. 5, p. 495-506, 2003.

VOLKMAN, J. K. Lipid Markers for Marine Organic Matter. **Handbook of Environmental Chemistry**. Tradução. ed. Berlin: Springer, v.2, 2006. cap. 2, p.27-70.

VOLKMAN, J. K. *et al.* Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 5-7, p. 1163-1179, 1998.

VOLKMAN, J. K. *et al.* Fatty acid and lipid composition of 10 species of microalgae used in mariculture. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 128, n. 3, p. 219-240, 1989.

VOLKMAN, J. K. *et al.* Organic matter sources in an enclosed coastal inlet assessed using lipid biomarkers and stable isotopes. **Organic Geochemistry**, v. 39, n. 6, p. 689-710, 2008.

WAKEHAM, S. G. Lipid biomarkers for heterotrophic alteration of suspended particulate organic matter in oxygenated and anoxic water columns of the ocean. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 42, n. 10, p. 1749-1771, 1995.

WAKEHAM, S. G.; CANUEL, E. A. Degradation and preservation of organic matter in marine sediments. **Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA**. Tradução. ed. Berlin: Springer, v.2: Reactions and Processes 2 (N), 2006. cap. 6, p.295-321.

WAKEHAM, S. G.; LEE, C. Production, transport, and alteration of particulate organic matter in the marine water column. **Organic Geochemistry: Principles and Applications**. New York: Plenum Press, 1993. cap. 6, p.145-170.

WAKEHAM, S. G. *et al.* Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 24, p. 5363-5369, 1997.

WAKEHAM, S. G.; MCNICHOL, A. P. Transfer of organic carbon through marine water columns to sediments - insights from stable and radiocarbon isotopes of lipid biomarkers. **Biogeosciences**, v. 11, n. 23, p. 6895-6914, 2014.

WAKEHAM, S. G. *et al.* Lipid biomarker fluxes in the Arabian Sea, with a comparison to the equatorial Pacific Ocean. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 49, n. 12, p. 2265-2301, 2002.

WATERSON, E. J.; CANUEL, E. A. Sources of sedimentary organic matter in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico as revealed by lipid biomarker and delta(13) C-TOC analyses. **Organic Geochemistry**, v. 39, n. 4, p. 422-439, 2008.

XU, Y.; JAFFÉ, R. Lipid biomarkers in suspended particles from a subtropical estuary: Assessment of seasonal changes in sources and transport of organic matter. **Marine Environmental Research**, v. 64, n. 5, p. 666-678, 2007.

YAMAMOTO, S. *et al.* Environmental influences over the last 16 ka on compound-specific delta C-13 variations of leaf wax n-alkanes in the Hani peat deposit from northeast China. **Chemical Geology**, v. 277, n. 3-4, p. 261-268, 2010.

YOSHINAGA, M. Y.; SUMIDA, P. Y. G.; WAKEHAM, S. G. Lipid biomarkers in surface sediments from an unusual coastal upwelling area from the SW Atlantic Ocean. **Organic Geochemistry**, v. 39, n. 10, p. 1385-1399, 2008.

YUNKER, M. B. *et al.* Tracing the inputs and fate of marine and terrigenous organic matter in Arctic Ocean sediments: A multivariate analysis of lipid biomarkers. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 52, n. 24-26, p. 3478-3508, 2005.

YUNKER, M. B. *et al.* Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered arctic estuary - integration of multivariate and biomarker approaches. **Marine Chemistry**, v. 49, n. 1, p. 1-50, 1995.

ZIMMERMAN, A. R.; CANUEL, E. A. Bulk organic matter and lipid biomarker composition of Chesapeake Bay surficial sediments as indicators of environmental processes. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 53, n. 3, p. 319-341, 2001.

ZIMMERMAN, A. R.; CANUEL, E. A. Sediment geochemical records of eutrophication in the mesohaline Chesapeake Bay. **Limnology and Oceanography**, v. 47, n. 4, p. 1084-1093, 2002.

9 Anexos

9.1. Tabelas referentes ao transecto realizado na Baía de Guanabara

9.1.1. Concentrações dos lipídios biomarcadores

Tabela 18. Distribuição dos *n*-álcoois individuais nas partículas em suspensão nas duas amostragens. Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Estação	janeiro/2014						maio/2014					
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E1	E2	E3	E4	E5	E6
<i>n</i> -álcool*												
C ₁₄ -OH	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq	0,03	0,09	nd	<lq	<lq	<lq	<lq
C ₁₆ -OH	0,06	0,04	0,06	0,08	0,02	0,21	0,17	nd	0,12	0,02	0,03	0,04
C ₁₈ -OH	<lq	0,19	0,33	0,37	0,13	<lq	0,49	nd	<lq	<lq	<lq	0,11
C ₂₀ -OH	0,05	0,03	0,05	0,06	0,03	0,07	0,04	nd	0,08	0,02	0,03	0,04
C ₂₂ -OH	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02	nd	0,08	<lq	0,02	<lq
C ₂₄ -OH	0,10	0,05	0,10	0,10	0,05	0,13	0,01	nd	0,02	<lq	<lq	<lq
C ₂₆ -OH	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,04	0,01	nd	0,02	<lq	<lq	<lq
C ₂₈ -OH	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<lq	nd	<lq	<lq	<lq	<lq
C ₃₀ -OH	0,09	0,03	0,04	0,05	0,04	0,11	0,01	nd	0,01	<lq	<lq	<lq
C ₃₂ -OH	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01	0,04	<lq	nd	<lq	<lq	<lq	<lq

*nomenclatura: C_n-OH, onde n é o número de C na cadeia linear

Tabela 19. Distribuição dos ácidos graxos individuais nas partículas em suspensão nas duas amostragens. Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Estação	janeiro/2014						maio/2014					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Ácidos												
Graxos*												
14:0	1,20	0,53	0,72	0,56	4,68	3,12	nd	1,78	1,64	1,20	0,84	0,82
14:1	0,16	0,02	0,08	0,03	0,07	0,03	nd	0,08	0,05	0,27	0,02	0,01
i15	0,46	0,11	0,27	0,13	0,26	0,18	nd	0,53	0,37	2,66	0,16	0,08
a15	0,20	0,06	0,14	0,07	0,15	0,12	nd	0,40	0,29	0,22	0,14	0,07
15:0	0,11	0,05	0,08	0,06	0,25	0,18	nd	0,27	0,16	0,14	0,08	0,05
15:1	<lq	<lq	0,04	<lq	<lq	<lq	nd	<lq	0,07	<lq	<lq	0,02
16:0	3,21	1,06	1,83	1,50	6,93	4,08	nd	15,08	17,20	9,60	4,37	4,22
16:1 ω 7	2,59	0,82	1,51	0,96	0,07	4,34	nd	1,77	1,69	1,20	1,00	0,14
i17	<lq	<lq	0,04	<lq	5,10	0,11	nd	0,05	0,06	0,04	0,03	0,01
a17	0,03	0,01	0,02	<lq	0,16	<lq	nd	0,06	0,03	0,03	0,02	0,01
17:0	0,04	0,03	0,03	0,02	0,01	0,10	nd	0,18	0,11	0,09	0,04	0,03
17:1	0,39	0,02	0,03	0,02	0,43	0,08	nd	0,29	0,10	0,11	0,08	0,04
18:0	0,12	0,09	0,08	<lq	0,40	0,18	nd	1,51	1,39	0,80	0,32	0,41
18:1 ω 9t	0,04	0,02	<lq	<lq	0,09	0,10	nd	<lq	0,02	<lq	<lq	0,03
18:1 ω 9c	0,65	0,19	0,42	0,27	0,82	0,53	nd	2,48	3,63	1,69	0,98	0,42
18:2 ω 6t	0,03	<lq	0,03	<lq	0,01	<lq	nd	0,14	<lq	0,05	0,03	0,02
18:2 ω 6c	0,55	0,13	0,30	0,17	0,61	0,42	nd	1,40	3,13	1,16	0,54	0,30
18:3 ω 6	0,07	0,02	0,05	0,03	0,11	0,09	nd	0,27	0,58	0,16	0,05	0,01
18:3 ω 3	1,66	0,31	0,99	0,49	1,15	0,51	nd	0,49	0,83	0,64	0,70	0,27
20:0	<lq	<lq	<lq	<lq	0,04	<lq	nd	<lq	<lq	<lq	0,03	0,03
20:1	0,03	<lq	0,02	<lq	0,03	0,02	nd	<lq	0,05	<lq	0,08	0,01
20:2	<lq	<lq	<lq	<lq	0,01	0,03	nd	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq
20:3 ω 6	<lq	<lq	0,02	<lq	0,03	0,03	nd	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq
20:3 ω 3	0,14	0,05	0,09	0,04	0,10	0,12	nd	0,02	<lq	0,03	0,03	0,02
20:4 ω 6	0,03	<lq	<lq	<lq	0,02	<lq	nd	<lq	<lq	<lq	0,01	0,03
20:5 ω 3	1,13	0,54	0,74	0,43	1,82	1,63	nd	0,65	4,90	1,46	0,78	0,01
22:0	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq	nd	<lq	0,08	0,05	<lq	<lq
22:1 ω 9	0,02	<lq	0,02	<lq	0,02	<lq	nd	<lq	0,06	<lq	0,02	<lq
22:2	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq	nd	0,06	0,09	0,05	<lq	<lq
23:0	0,02	<lq	0,03	<lq	0,05	0,05	nd	0,23	0,25	<lq	0,05	<lq
24:0	<lq	<lq	<lq	<lq	0,05	<lq	nd	<lq	0,14	0,08	0,03	0,03
22:6 ω 3	1,00	0,30	0,50	0,25	0,97	0,61	nd	0,16	4,50	1,03	0,67	<lq
24:1	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq	nd	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq
26:0	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq	nd	<lq	0,05	<lq	<lq	<lq
28:0	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq	nd	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq

*nomenclatura dos ácidos graxos: a:b ω c, onde a = número de carbonos na cadeia, b = número da insaturação; ω c = posição da primeira instauração na cadeia de carbono; "i" se refere a "iso" e "a" se refere a "ante-iso" homólogos de um ácido graxo particular. nd = não detectado; < lq = abaixo do limite de quantificação (0.01 $\mu\text{g L}^{-1}$).

9.2.

Tabelas referentes ao fundeio de 25h realizado na Baía de Guanabara

9.2.1.

Concentrações dos lipídios biomarcadores

Tabela 20. Distribuição dos ácidos graxos individuais nas partículas em suspensão na amostragem de abril/2014 Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Período de coleta	1			2			3			4		
Amostra	C1-01	C1-02	C1-03	C1-04	C1-05	C1-06	C1-07	C1-08	C1-09	C1-10	C1-11	C1-12
Perfil	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F
Ácidos Graxos*												
12:0	nd	0,12	0,60	nd	nd	nd	0,33	0,38	0,26	0,17	0,62	0,47
13:0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,15	nd
i14	nd	0,17	nd	nd	nd	nd	0,43	0,28	0,22	nd	0,24	0,28
14:0	0,68	0,38	0,19	0,52	nd	0,18	1,35	1,74	0,58	0,87	3,96	2,31
14:1w9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,20	nd	0,16	0,31	0,35
14:1w7	0,13	0,39	0,95	0,43	nd	0,15	0,13	0,77	0,52	0,16	0,58	0,64
i15	0,26	0,85	0,45	0,13	nd	0,34	0,14	0,98	0,72	0,23	0,18	0,12
a15	0,23	0,56	0,32	0,81	nd	0,25	0,92	0,59	0,46	0,22	0,65	0,74
15:0	0,24	0,70	0,45	0,92	nd	0,27	0,12	0,82	0,58	0,59	0,16	0,13
15:1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,13	nd
i16	0,99	0,14	0,15	2,48	nd	nd	0,28	0,14	0,11	nd	0,16	0,17
16:0	0,34	0,87	0,81	nd	nd	0,48	2,94	1,39	0,57	1,69	nd	nd
16:1w9	nd	0,12	0,19	0,42	nd	0,92	0,27	0,16	0,99	nd	3,52	0,26
16:1w7	0,25	0,50	0,45	1,54	nd	0,36	2,19	0,76	0,48	0,67	1,73	1,39
16:1w5	0,14	0,23	0,29	0,54	nd	0,14	0,83	0,25	0,15	0,33	nd	nd
i17	0,16	0,22	0,22	nd	nd	0,12	nd	0,26	0,16	0,14	0,12	0,87
a17	0,11	0,28	0,14	0,31	nd	nd	0,32	0,21	0,15	0,16	0,36	0,35
16:2	0,25	0,53	0,28	0,14	nd	0,32	0,21	1,00	0,57	0,59	0,17	nd
17:0	0,28	0,59	0,41	0,86	nd	0,22	0,65	0,35	0,33	0,33	0,72	0,23
16:3	0,28	0,71	0,35	0,14	nd	0,39	0,27	0,77	0,61	0,27	0,68	0,69
17:1	0,60	0,86	0,21	0,53	nd	nd	0,36	0,54	0,34	0,34	0,17	0,49
16:4	0,12	0,36	0,18	0,12	nd	0,24	0,14	0,61	0,52	0,28	0,89	0,44
10Me17br	0,15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,26	nd	nd
18:0	0,89	0,21	0,39	0,78	nd	0,83	0,14	nd	nd	0,18	0,32	0,24
18:1w9t	0,17	0,16	0,16	0,56	nd	nd	0,37	0,19	0,11	0,58	0,31	0,46
18:1w9cis	0,97	0,32	0,23	0,37	nd	0,96	0,46	0,32	0,18	0,54	1,33	0,42
18:1w7	0,13	0,28	0,15	0,45	nd	0,89	0,38	0,25	0,18	0,16	0,51	0,24
18:2w6t	0,97	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,14	0,32	nd
18:2w6c	0,37	0,15	0,86	0,15	nd	0,60	0,27	0,20	0,78	0,29	0,96	0,62
18:3n6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
18:3w3	0,61	0,18	0,42	0,24	nd	0,53	0,54	0,29	0,14	0,28	0,98	0,69
18:4	0,62	0,18	0,50	0,31	nd	0,72	0,73	0,30	0,16	0,23	0,68	0,47
20:0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
20:1w9	0,23	nd	nd	nd	nd	nd	0,28	0,39	0,25	0,49	nd	nd
20:1w7	nd	0,69	nd	0,30	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,39	0,34
20:1w5	nd	nd	nd	nd	nd	0,56	nd	nd	nd	nd	nd	nd
20:2	0,14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,21	nd	0,24	0,53	0,84
20:3w6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,27	0,36	0,38
20:3w3	0,86	nd	nd	nd	nd	nd	0,29	nd	nd	nd	0,37	0,33
20:4w6	0,38	0,70	0,23	0,81	nd	0,19	0,13	0,69	0,44	0,59	0,17	0,13
20:4w3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,45	0,34	0,14	nd	0,16	0,13
20:5w3	0,13	0,39	0,97	0,56	nd	0,12	0,74	0,48	0,33	0,23	0,92	0,70
22:0	0,13	0,34	0,29	0,43	nd	0,14	0,32	0,23	0,17	0,37	0,56	0,49
22:1w9	0,76	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,12	nd	nd
22:1w7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
22:2	0,15	nd	nd	nd	nd	nd	0,40	0,26	0,15	0,18	0,72	0,79
22:5w6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
22:6w6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,43	nd	nd	nd	0,23	nd
22:5w3	0,18	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,12	0,64	nd	0,26	0,24
24:0	0,18	0,45	0,32	0,51	nd	0,16	0,45	0,30	0,23	0,46	0,15	0,82
22:6w3	0,70	0,23	0,66	0,24	nd	0,73	0,43	0,36	0,20	0,17	0,74	0,57
24:1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,15	nd
26:0	0,94	0,12	0,87	nd	nd	0,54	nd	nd	0,67	1,00	0,11	0,12
28:0	0,34	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
30:0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
31:0	0,12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,27	nd	nd

Tabela 20 (cont.). Distribuição dos ácidos graxos individuais nas partículas em suspensão na amostragem de abril/2014
Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Período de coleta	5			6			7			8		
Amostra	C1-13	C1-14	C1-15	C1-16	C1-17	C1-18	C1-19	C1-20	C1-21	C1-22	C1-23	C1-24
Perfil	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F
Ácidos Graxos*												
12:0	0,33	0,42	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
13:0	nd	0,13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
i14	nd	0,21	nd	nd	nd	0,82	nd	1,00	0,63	0,22	0,23	nd
14:0	0,74	1,18	0,65	nd	nd	0,32	0,92	0,62	0,36	0,62	0,63	0,63
14:1w9	nd	0,20	0,34	nd	nd	0,12	nd	0,22	0,15	0,22	0,30	0,29
14:1w7	0,39	0,45	0,29	nd	0,41	0,21	nd	0,35	0,20	0,66	0,63	0,53
i15	0,57	0,88	0,91	nd	0,62	0,47	nd	0,52	0,42	0,75	0,96	0,13
a15	0,45	0,54	0,58	nd	0,43	0,34	nd	0,37	0,30	0,53	0,66	0,95
15:0	0,84	0,88	0,77	nd	0,83	0,52	0,27	0,79	0,59	0,78	0,87	0,11
15:1	nd	0,23	0,13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
i16	nd	nd	0,14	nd	0,13	0,19	nd	0,16	0,11	0,15	0,16	0,25
16:0	0,97	1,46	1,51	nd	1,38	0,84	0,27	0,98	0,76	0,73	0,87	0,88
16:1w9	0,79	0,14	0,15	nd	0,78	0,28	nd	0,39	0,58	0,12	0,15	0,13
16:1w7	0,50	0,73	0,65	nd	0,60	0,37	0,57	0,52	0,46	0,58	0,63	0,58
16:1w5	0,22	0,33	0,38	nd	0,40	0,23	nd	0,41	0,25	0,38	0,35	0,38
i17	nd	0,24	0,32	nd	0,21	0,23	0,43	0,27	0,24	0,29	0,21	0,45
a17	nd	0,25	0,22	nd	0,22	0,17	0,43	0,18	0,15	0,25	0,24	0,29
16:2	0,63	0,92	0,69	nd	0,67	0,48	nd	0,80	0,67	0,80	0,87	0,67
17:0	0,41	0,53	0,62	nd	0,56	0,48	0,29	0,59	0,48	0,52	0,55	0,83
16:3	0,63	0,80	0,66	nd	0,68	0,52	nd	0,53	0,56	0,95	0,16	0,77
17:1	0,26	0,58	0,21	nd	nd	0,17	nd	nd	0,36	0,20	0,17	0,28
16:4	0,42	0,57	0,46	nd	0,43	0,35	nd	0,42	0,39	0,59	0,55	0,45
10Me17br	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
18:0	0,37	0,92	0,37	nd	0,36	0,35	0,48	0,33	0,22	0,16	0,30	0,28
18:1w9t	0,57	0,46	0,23	nd	0,43	0,19	0,42	nd	0,22	0,48	0,77	0,25
18:1w9cis	0,35	nd	0,29	nd	0,47	0,33	0,93	0,27	0,19	0,17	0,17	0,21
18:1w7	0,22	0,29	0,26	nd	0,23	0,18	0,22	0,25	0,19	0,23	0,23	0,23
18:2w6t	nd	nd	0,17	nd	0,17	0,13	nd	0,13	0,14	0,14	0,18	0,19
18:2w6c	0,20	0,34	0,19	nd	0,39	0,22	0,38	0,29	0,21	0,12	0,14	nd
18:3n6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,45	nd	nd
18:3w3	0,24	0,48	0,25	nd	0,44	0,21	0,57	0,38	0,25	0,20	0,25	0,12
18:4	0,22	0,38	0,29	nd	0,47	0,28	0,49	0,53	0,32	0,29	0,37	0,15
20:0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
20:1w9	nd	0,12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,79	nd	nd	nd
20:1w7	nd	nd	0,52	nd	0,42	nd	nd	0,33	nd	nd	nd	nd
20:1w5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,14	0,15	nd
20:2	0,29	0,23	0,36	nd	0,24	0,29	nd	0,37	0,32	nd	0,22	nd
20:3w6	nd	0,44	nd	nd	0,81	nd	nd	0,92	nd	nd	nd	nd
20:3w3	0,37	0,24	0,19	nd	0,25	0,16	nd	0,26	0,16	0,15	0,17	nd
20:4w6	0,67	0,12	0,74	nd	0,87	0,59	nd	0,87	0,58	0,55	0,74	0,69
20:4w3	nd	0,58	0,32	nd	0,34	0,27	nd	0,36	0,23	0,17	0,21	nd
20:5w3	0,38	0,62	0,47	nd	0,55	0,38	nd	0,59	0,44	0,49	0,54	0,32
22:0	nd	0,39	0,37	nd	0,36	0,27	0,45	0,28	0,28	0,45	0,28	0,78
22:1w9	nd	nd	0,22	nd	0,16	0,93	0,90	0,14	0,98	nd	0,29	nd
22:1w7	nd	0,25	nd	nd	0,97	nd	nd	nd	0,18	nd	nd	nd
22:2	0,46	0,56	0,28	nd	0,36	0,25	nd	0,39	0,33	nd	0,31	nd
22:5w6	nd	nd	nd	nd	0,13	0,15	nd	0,14	nd	nd	nd	nd
22:6w6	nd	0,17	nd	nd	0,22	nd	nd	0,13	nd	nd	nd	nd
22:5w3	nd	0,17	0,17	nd	0,14	0,97	nd	0,19	0,13	0,19	0,19	nd
24:0	0,28	0,57	0,54	nd	0,50	0,37	0,77	0,43	0,38	0,37	0,41	0,81
22:6w3	0,29	0,47	0,31	nd	0,40	0,29	0,57	0,59	0,32	0,34	0,36	0,19
24:1	nd	0,13	nd	nd	nd	nd	nd	0,88	nd	0,14	0,19	nd
26:0	nd	0,12	0,12	nd	0,96	0,82	0,22	0,78	0,83	0,13	0,99	0,25
28:0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,20	nd	nd	nd	nd	nd
30:0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,19	nd	nd	nd	nd	nd
31:0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

*nomenclatura dos ácidos graxos: a:b ω c, onde a = número de carbonos na cadeia, b = número da insaturação; ω c = posição da primeira instauração na cadeia de carbono; "i" se refere a "iso" e "a" se refere a "ante-iso" homólogos de um ácido graxo particular. nd = não detectado; < lq = abaixo do limite de quantificação (0.01 $\mu\text{g L}^{-1}$), S = superfície, 1m; M = meia água, 5 m; e F = próximo do fundo, 12 m.

Tabela 21. Distribuição dos ácidos graxos individuais nas partículas em suspensão na amostragem de janeiro/2015 Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Período de coleta	1			2			3			4			5			6		
Amostra	C2-01	C2-02	C2-03	C2-04	C2-05	C2-06	C2-07	C2-08	C2-09	C2-10	C2-11	C2-12	C2-13	C2-14	C2-15	C2-16	C2-17	C2-18
Perfil	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F
Ácidos Graxos*																		
12:0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
14:0	1,05	nd	1,10	2,61	nd	0,24	0,92	3,91	3,84	3,09	1,90	0,93	1,31	2,05	2,85	nd	2,51	2,39
14:1w7	0,02	nd	0,03	0,05	nd	nd	nd	0,02	0,03	0,04	0,05	0,03	0,03	0,04	0,10	nd	0,08	0,08
i15	0,09	nd	0,15	0,18	nd	0,06	0,02	0,05	0,07	0,10	0,13	0,12	0,11	0,15	0,29	nd	0,22	0,22
a15	0,05	nd	0,08	0,10	nd	0,03	0,01	0,03	0,04	0,06	0,08	0,06	0,06	0,08	0,16	nd	0,12	0,12
15:0	0,10	nd	0,11	0,19	nd	0,06	0,03	0,10	0,12	0,13	0,12	0,08	0,09	0,15	0,19	nd	0,18	0,21
15:1	0,03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
16:0	1,76	nd	1,74	5,23	nd	1,04	1,50	4,80	4,34	4,60	3,61	3,56	3,18	3,63	4,91	nd	4,64	3,79
16:1w7	0,98	nd	1,08	2,27	0,19	1,02	0,77	1,95	2,48	2,31	2,05	1,69	1,43	1,63	2,63	0,13	2,08	2,27
i17	0,03	nd	0,03	0,06	nd	0,02	0,02	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,08	nd	0,06	0,06
a17	0,01	nd	0,03	0,03	nd	0,02	nd	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	nd	0,04	0,04
17:0	0,02	nd	0,04	0,07	nd	0,03	nd	0,03	0,02	0,04	0,04	0,07	0,05	0,06	0,09	nd	0,11	0,08
17:1	0,06	nd	0,06	0,07	0,02	0,04	0,01	0,03	0,05	0,04	0,05	0,03	0,02	0,02	0,03	nd	0,05	0,05
18:0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,32	0,21	0,11	nd	0,04	0,08	0,09	0,19	nd	0,57	nd
18:1w9t	0,03	nd	nd	0,11	nd	0,06	0,01	nd	0,01	0,09	0,10	nd	nd	nd	nd	nd	0,08	nd
18:1w9cis	0,19	nd	0,21	0,65	0,16	0,20	0,34	1,11	0,92	0,83	1,34	0,71	0,59	0,61	0,92	0,11	0,82	0,68
18:2w6c	0,12	nd	0,12	0,34	0,02	0,13	0,26	0,61	0,59	0,39	0,57	0,41	0,31	0,37	0,56	0,03	0,47	0,35
18:3n6	nd	nd	nd	0,01	nd	nd	0,02	0,04	0,04	nd	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	nd	0,04	nd
18:3w3	0,09	nd	0,05	0,16	0,03	0,06	0,09	0,19	0,19	0,07	0,43	0,40	0,26	nd	0,45	0,03	0,40	0,12
20:0	0,03	nd	0,04	0,07	nd	0,03	0,03	0,07	0,05	0,06	0,06	0,08	0,05	0,07	0,08	nd	0,09	0,07
20:1w7	0,03	nd	0,04	0,19	nd	0,09	0,01	0,05	0,06	0,14	0,13	0,09	0,05	nd	0,07	nd	0,07	0,11
20:2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	0,01	0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
20:3w6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	0,03	0,03	0,01	nd	nd	nd	0,01	0,02	nd	0,02	nd
20:3w3	0,04	nd	nd	nd	nd	nd	0,05	0,04	0,04	0,01	0,08	0,03	0,05	0,09	0,07	nd	0,08	nd
20:4w6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<lq	<lq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
20:5w3	0,04	nd	0,12	nd	0,05	nd	0,11	0,15	0,14	nd	0,07	0,14	0,13	0,15	0,31	0,03	0,24	nd
22:0	nd	nd	nd	0,04	nd	nd	nd	0,02	0,03	0,05	nd	0,03	0,02	0,04	0,04	nd	0,08	0,06
22:1w9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	nd
22:2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<lq	0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	nd
24:0	0,03	nd	0,05	0,06	nd	0,04	nd	0,03	0,04	0,04	0,04	0,08	0,05	0,07	0,10	nd	0,09	0,08
22:6w3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,06	0,06	0,04	0,03	0,04	0,04	0,06	nd	0,13	nd	0,14	0,01
24:1	nd	nd	nd	0,02	nd	nd	nd	0,01	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

S = superfície, 1m; M = meia água, 5 m; e F = próximo do fundo, 12 m.

Tabela 22. Distribuição dos PLFA individuais nas partículas em suspensão na amostragem de abril/2014 Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Período de coleta	1			2			3			4		
Amostra	C1-01	C1-02	C1-03	C1-04	C1-05	C1-06	C1-07	C1-08	C1-09	C1-10	C1-11	C1-12
Perfil	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F
PLFAs*												
i14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,31	0,19	0,17	nd	nd	nd
14:0	0,67	0,19	0,18	0,44	nd	0,25	0,45	0,41	0,14	0,31	0,45	0,31
14:1w7	nd	0,73	nd	nd	nd	nd	0,28	0,15	nd	nd	nd	0,92
i15	0,33	nd	0,16	0,26	nd	0,13	0,14	0,95	0,45	0,36	0,48	0,53
a15	0,24	0,47	0,79	0,19	nd	0,84	0,98	0,66	0,31	0,26	0,28	0,32
15:0	0,21	0,38	0,65	0,16	nd	0,58	0,63	0,49	0,22	0,45	0,38	0,35
i16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
16:0	0,34	0,56	0,84	0,22	nd	0,66	0,95	0,68	0,23	0,66	0,64	0,57
16:1w9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
16:1w7	0,15	0,27	0,41	0,97	nd	0,37	0,49	0,32	0,16	0,28	0,25	0,27
16:1w5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
i17	nd	nd	0,57	0,14	nd	nd	0,22	0,23	0,11	nd	0,13	0,23
a17	nd	nd	0,26	0,62	nd	nd	0,14	0,16	nd	nd	nd	0,13
16:2	nd	0,25	0,32	0,78	nd	0,34	0,45	0,50	0,17	0,38	0,36	0,42
17:0	0,23	0,38	0,18	0,26	nd	0,73	0,52	0,46	0,16	0,38	0,22	0,36
16:3	nd	0,78	0,20	0,48	nd	0,27	0,24	0,11	0,11	nd	0,78	0,49
17:1	nd	0,14	0,56	0,13	nd	0,55	0,41	0,27	0,69	0,33	0,95	0,27
16:4	nd	nd	0,20	0,46	nd	nd	0,22	0,15	nd	nd	nd	0,14
18:0	0,13	0,17	0,39	0,92	nd	0,88	0,99	0,28	nd	0,24	0,11	0,50
18:1w9t	0,53	nd	nd	nd	nd	nd	0,64	0,14	nd	0,12	nd	0,12
18:1w9cis	0,14	0,14	0,32	0,78	nd	0,21	0,18	0,17	0,45	0,23	0,14	0,13
18:1w7	0,12	0,25	0,59	0,14	nd	0,49	0,39	0,26	0,12	0,14	0,17	0,24
18:2w6t	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,97
18:2w6c	0,19	0,62	0,95	0,23	nd	0,68	0,95	0,53	0,13	0,23	0,78	0,76
18:3n6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01
18:3w3	0,51	0,94	0,18	0,26	nd	0,70	0,20	0,19	0,37	0,13	0,13	0,14
18:4	0,41	0,95	0,94	0,22	nd	0,54	0,20	0,97	0,32	0,18	0,80	0,17
20:1w9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,17	nd	nd	nd	nd	nd
20:1w7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,39	nd	nd	nd	nd	nd
20:1w5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
20:2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,94
20:3w3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,14	nd	nd	nd	nd	0,12
20:4w6	nd	0,24	0,37	0,89	nd	nd	0,13	0,20	nd	nd	0,15	0,22
20:4w3	nd	nd	1,00	0,25	nd	0,46	0,12	0,46	nd	nd	nd	0,95
20:5w6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,11	nd	nd	nd	0,14	0,15
20:5w3	0,55	0,16	0,16	0,38	nd	0,97	0,34	0,15	0,57	0,19	0,93	0,14
22:0	nd	nd	0,58	0,14	nd	nd	nd	0,14	nd	nd	nd	0,15
22:1w9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,34	nd	nd	nd	nd	nd
22:2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
22:6w6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,14	0,15
24:0	nd	nd	0,45	0,20	nd	0,13	0,14	0,16	nd	nd	0,14	0,27
22:6w3	0,36	1,00	0,13	0,36	nd	0,59	0,18	0,12	0,45	0,13	0,13	0,15
26:0	nd	nd	0,15	0,37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,51

S = superfície, 1m; M = meia água, 5 m; e F = próximo do fundo, 12 m.

Tabela 22 (cont.). Distribuição dos PLFA individuais nas partículas em suspensão na amostragem de abril/2014 Valores em µg L⁻¹.

Período de coleta	5			6			7			8		
Amostra	C1-13	C1-14	C1-15	C1-16	C1-17	C1-18	C1-19	C1-20	C1-21	C1-22	C1-23	C1-24
Perfil	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F
PLFAs*												
i14	nd	0,95	nd	nd	nd	0,14	nd	nd	nd	nd	nd	0,34
14:0	0,13	0,28	0,26	0,42	0,18	0,32	0,85	0,15	0,98	0,67	nd	0,64
14:1w7	nd	nd	nd	nd	nd	0,13	nd	nd	nd	nd	nd	nd
i15	0,37	0,64	0,65	0,50	0,46	0,72	nd	0,17	0,19	nd	nd	0,25
a15	0,23	0,39	0,42	0,27	0,28	0,52	nd	nd	0,13	nd	nd	0,17
15:0	0,25	0,33	0,38	0,49	0,36	0,45	0,18	0,17	0,18	nd	nd	0,16
i16	nd	nd	0,14	nd	0,96	0,11	nd	nd	nd	nd	nd	0,62
16:0	0,36	0,45	0,68	0,92	0,85	0,74	0,23	0,33	0,36	0,83	nd	0,17
16:1w9	nd	nd	0,20	nd	0,16	0,22	nd	nd	0,83	nd	nd	0,81
16:1w7	0,19	0,25	0,38	0,37	0,37	0,42	0,83	0,12	0,19	0,68	nd	0,12
16:1w5	nd	nd	0,16	0,18	0,16	0,18	nd	nd	0,88	nd	nd	0,75
i17	0,14	0,16	0,20	nd	0,16	0,21	nd	nd	0,14	nd	nd	0,91
a17	nd	0,67	0,86	nd	0,99	0,14	nd	nd	0,77	nd	nd	<lq
16:2	0,27	0,40	0,47	0,45	0,43	0,57	0,95	0,12	0,26	nd	nd	0,14
17:0	0,28	0,32	0,37	0,36	0,44	0,38	0,13	0,20	0,22	nd	nd	0,19
16:3	0,14	0,12	0,28	nd	0,25	0,33	nd	nd	0,13	nd	nd	0,97
17:1	0,13	0,31	0,26	0,27	0,22	0,42	nd	0,15	0,13	nd	nd	0,13
16:4	nd	0,14	0,17	nd	0,17	0,22	nd	nd	nd	nd	nd	0,55
18:0	0,24	0,34	0,18	0,24	0,25	0,16	0,53	0,78	0,87	nd	nd	nd
18:1w9t	nd	nd	0,17	0,22	0,36	0,13	nd	nd	0,18	nd	nd	0,48
18:1w9cis	0,76	0,89	0,12	0,23	0,14	0,14	0,87	0,37	0,75	0,17	nd	0,38
18:1w7	0,17	0,21	0,24	0,19	0,25	0,28	0,36	0,84	0,13	0,43	nd	0,88
18:2w6t	nd	0,12	0,13	nd	0,13	0,15	nd	nd	nd	nd	nd	0,60
18:2w6c	0,40	0,57	0,49	0,23	0,66	0,66	0,13	0,12	0,36	nd	nd	nd
18:3n6	nd	nd	nd	nd	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
18:3w3	0,86	0,12	0,11	0,11	0,17	0,14	0,44	0,32	0,75	nd	nd	0,28
18:4	0,72	0,91	0,18	0,66	0,26	0,18	0,43	0,28	0,85	nd	nd	0,21
20:1w9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,12	nd	nd	0,77
20:1w7	nd	0,14	0,26	nd	0,19	0,30	nd	nd	0,11	nd	nd	0,63
20:1w5	nd	nd	0,12	nd	0,12	0,14	nd	nd	0,12	nd	nd	nd
20:2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
20:3w3	nd	nd	nd	nd	nd	0,97	nd	nd	nd	nd	nd	nd
20:4w6	0,16	0,19	0,26	nd	0,32	0,33	nd	nd	0,16	nd	nd	0,64
20:4w3	0,16	0,14	nd	nd	nd	0,12	nd	nd	nd	nd	nd	0,12
20:5w6	nd	nd	nd	nd	0,11	0,14	nd	nd	nd	nd	nd	nd
20:5w3	0,17	0,13	0,15	0,63	0,22	0,22	0,43	0,27	0,11	nd	nd	0,29
22:0	nd	nd	0,13	0,21	0,19	1,00	nd	nd	0,11	nd	nd	0,72
22:1w9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
22:2	nd	nd	0,18	nd	0,16	0,14	nd	nd	0,13	nd	nd	nd
22:6w6	nd	nd	nd	nd	0,17	0,17	nd	nd	0,14	nd	nd	nd
24:0	0,12	0,14	0,16	0,16	0,17	0,15	nd	nd	0,16	nd	nd	0,44
22:6w3	0,94	0,12	0,18	0,61	0,19	0,20	0,35	0,24	0,11	nd	nd	0,17
26:0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

S = superfície, 1m; M = meia água, 5 m; e F = próximo do fundo, 12 m.

Tabela 23. Distribuição dos PLFA individuais nas partículas em suspensão na amostragem de janeiro/2015 Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Período de coleta	1			2			3			4			5			6		
Amostra	C2-01	C2-02	C2-03	C2-04	C2-05	C2-06	C2-07	C2-08	C2-09	C2-10	C2-11	C2-12	C2-13	C2-14	C2-15	C2-16	C2-17	C2-18
Perfil	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F
PLFAs																		
14:0	1,13	0,83	0,48	1,17	2,93	0,03	0,14	0,25	0,50	0,27	0,45	0,51	0,08	0,97	0,91	nd	0,72	0,79
14:1w7	0,02	nd	nd	nd	0,08	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
i15	0,09	0,21	0,14	0,21	0,54	0,05	0,01	0,02	0,04	0,05	0,15	0,22	0,05	0,18	0,28	nd	0,17	0,19
a15	0,05	0,12	0,08	0,12	0,30	0,03	nd	0,01	0,02	0,03	0,08	0,12	0,02	0,10	0,15	nd	0,09	0,10
15:0	0,10	0,09	0,04	0,08	0,28	0,02	nd	0,02	0,03	0,03	0,05	0,08	0,01	0,06	0,09	nd	0,05	0,05
15:1	0,03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
16:0	2,13	1,30	0,53	1,63	4,97	nd	0,03	0,89	0,83	0,88	1,60	2,22	0,36	0,98	2,01	nd	0,74	1,37
16:1w7	0,98	0,72	0,44	0,77	2,70	0,40	nd	0,31	0,39	0,40	0,75	1,04	0,22	0,62	0,94	nd	0,55	0,41
i17	0,03	0,03	0,02	0,03	0,09	0,02	nd	0,01	0,01	0,02	0,03	0,05	0,01	0,03	0,05	nd	0,03	0,02
a17	0,01	0,02	0,01	0,02	0,06	0,02	nd	<lq	0,01	0,01	0,02	0,04	nd	0,01	0,04	nd	nd	0,02
17:0	0,03	0,03	0,01	0,03	0,12	nd	nd	0,01	0,01	0,02	0,03	0,06	nd	0,01	nd	nd	nd	nd
17:1	0,06	0,01	0,02	0,03	0,06	0,02	nd	nd	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	nd	0,12	nd	0,02	nd
16:4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
18:0	nd	nd	nd	nd	0,23	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
18:1w9t	0,03	nd	0,01	0,21	0,03	nd	nd	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02	0,01	0,03	nd	nd	nd
18:1w9cis	0,27	0,13	0,06	0,35	0,79	nd	nd	0,16	0,13	0,13	0,21	0,29	0,04	0,10	0,22	nd	0,09	0,12
18:2w6t	nd	nd	nd	nd	0,03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
18:2w6c	0,11	0,04	nd	0,06	0,23	nd	nd	0,09	0,07	0,05	0,06	0,11	nd	0,03	0,08	nd	0,03	nd
18:3n6	0,01	nd	nd	nd	0,02	nd	nd	<lq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
18:3w3	0,09	0,04	0,01	0,07	0,18	nd	nd	0,04	0,02	0,05	0,11	0,17	0,03	0,06	0,13	nd	0,07	0,04
20:0	0,04	0,01	nd	0,02	0,08	0,02	nd	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	nd	nd	0,03	nd	nd	0,02
20:1w7	nd	nd	nd	nd	0,12	nd	nd	<lq	nd	nd	nd	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd
20:2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,03	nd	nd	nd	nd	nd	nd
20:3w3	0,04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,03
20:5w3	0,04	0,02	nd	0,01	0,01	nd	nd	0,02	<lq	0,01	0,02	0,05	0,02	0,02	0,08	nd	0,06	nd
22:0	0,06	0,02	nd	0,02	0,10	nd	nd	0,03	0,02	0,02	nd	nd	nd	nd	0,02	nd	nd	0,02
22:1w9	nd	nd	nd	nd	0,04	nd	nd	0,01	0,01	nd	nd	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd
23:0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<lq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
24:0	0,04	0,01	nd	nd	0,07	nd	nd	0,01	0,01	nd	nd	0,02	nd	nd	0,03	nd	nd	0,01
22:6w3	nd	nd	nd	nd	0,10	nd	nd	0,02	nd	0,01	nd	nd	nd	nd	0,03	nd	0,02	nd

S = superfície, 1m; M = meia água, 5 m; e F = próximo do fundo, 12 m.

Tabela 24. Distribuição individual de *n*-álcool nas partículas em suspensão na amostragem de abril/2014. Valor em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Período de coleta	1			2			3			4			5			6			7			8		
Amostra	C1-01	C1-02	C1-03	C1-04	C1-05	C1-06	C1-07	C1-08	C1-09	C1-10	C1-11	C1-12	C1-13	C1-14	C1-15	C1-16	C1-17	C1-18	C1-19	C1-20	C1-21	C1-22	C1-23	C1-24
Perfil	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F
<i>n</i> -álcoois																								
C ₁₄ -OH	0,01	0,28	0,40	0,67	nd	0,28	0,42	0,31	0,46	nd	0,31	0,29	0,50	0,27	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,28	0,19	0,25
C ₁₆ -OH	0,03	0,08	0,10	0,10	nd	0,04	nd	0,11	0,10	0,05	0,08	0,07	0,41	0,22	0,04	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	nd	0,77	0,33	0,50
C ₁₈ -OH	0,01	0,09	0,07	nd	nd	0,05	nd	0,11	0,08	0,02	0,09	0,06	0,56	0,14	0,67	0,03	0,72	1,34	0,03	0,73	0,32	2,13	1,61	1,37
C ₂₀ -OH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,08	nd	0,07	0,09	nd	0,09	0,06	0,35	0,19	0,25
C ₂₂ -OH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<lq	nd	nd	nd	0,01	0,01	0,01
C ₂₄ -OH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<lq	nd	<lq	<lq	nd	<lq	<lq	<lq	<lq	0,01
C ₂₆ -OH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<lq	nd	<lq	<lq	nd	<lq	<lq	<lq	<lq	<lq
C ₂₈ -OH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<lq	nd	<lq	<lq	nd	<lq	<lq	<lq	<lq	0,01
C ₃₀ -OH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<lq	nd	<lq	<lq	nd	<lq	<lq	<lq	<lq	0,01
C ₃₀ -OH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	nd	<lq	<lq	nd	<lq	<lq	0,01	0,01	0,01
Fitol	0,30	0,57	1,30	0,20	nd	0,45	nd	1,29	0,94	0,26	1,16	1,15	1,21	1,11	0,66	0,24	0,72	1,34	0,16	0,73	0,31	2,11	1,55	1,39
Total	0,35	1,03	1,88	0,97	nd	0,81	0,42	1,82	1,58	0,33	1,63	1,57	2,68	1,75	1,46	0,30	1,53	2,81	0,20	1,57	0,70	5,67	3,90	3,80
SCOH	0,05	0,45	0,58	0,77	nd	0,36	0,42	0,53	0,65	0,06	0,48	0,43	1,47	0,64	0,70	0,06	0,73	1,36	0,04	0,74	0,32	3,18	2,13	2,11
LCOH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,02	nd	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,03	0,02	0,05

S = superfície, 1m; M = meia água, 5 m; e F = próximo do fundo, 12 m.

Tabela 25. Distribuição individual de *n*-álcool nas partículas em suspensão na amostragem de janeiro/2015. Valore em µg L⁻¹.

Período de coleta	1			2			3			4			5			6		
Amostra	C2-01	C2-02	C2-03	C2-04	C2-05	C2-06	C2-07	C2-08	C2-09	C2-10	C2-11	C2-12	C2-13	C2-14	C2-15	C2-16	C2-17	C2-18
Perfil	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F
<i>n</i> -álcoois																		
C ₁₄ -OH	0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<lq	nd	nd	<lq	nd	nd	nd
C ₁₆ -OH	0,06	<lq	<lq	nd	nd	0,01	nd	<lq	nd	<lq	nd	0,01	<lq	<lq	0,01	nd	nd	nd
C ₁₈ -OH	0,03	<lq	<lq	nd	nd	0,01	nd	<lq	nd	<lq	nd	0,01	<lq	nd	0,01	<lq	nd	nd
C ₂₀ -OH	0,01	<lq	<lq	nd	nd	<lq	nd	<lq	nd	nd	nd	<lq	<lq	nd	<lq	nd	nd	nd
C ₂₂ -OH	0,13	0,04	0,04	0,01	nd	0,05	0,01	0,01	<lq	0,02	nd	0,05	0,03	0,01	0,05	0,01	nd	<lq
C ₂₄ -OH	0,01	0,01	0,01	nd	nd	0,01	<lq	<lq	<lq	<lq	nd	0,01	0,01	<lq	0,01	<lq	nd	nd
C ₂₆ -OH	0,01	0,01	0,01	nd	nd	0,01	<lq	0,01	<lq	<lq	nd	0,01	0,01	<lq	0,01	nd	nd	nd
C ₂₈ -OH	nd	nd	nd	<lq	nd	0,03	0,01	0,01	<lq	0,01	nd	0,03	0,03	<lq	0,02	0,01	nd	<lq
C ₃₀ -OH	0,02	0,01	0,01	nd	nd	0,01	<lq	nd	nd	<lq	nd	0,01	0,01	<lq	0,01	<lq	nd	nd
C ₃₀ -OH	<lq	<lq	<lq	nd	<lq	<lq	nd	<lq	nd	nd	nd	<lq	<lq	nd	<lq	nd	nd	nd
Fitol	0,05	<lq	<lq	nd	nd	0,01	nd	<lq	<lq	<lq	nd	0,01	<lq	<lq	0,01	<lq	nd	nd
Total	0,32	0,07	0,08	0,01	nd	0,13	0,03	0,03	0,01	0,05	nd	0,13	0,10	0,02	0,13	0,02	nd	<lq
SCOH	0,10	0,01	0,01	nd	nd	0,01	nd	0,00	nd	0,00	nd	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	nd	nd
LCOH	0,16	0,06	0,07	0,01	nd	0,11	0,03	0,03	0,01	0,04	nd	0,11	0,09	0,02	0,11	0,02	nd	<lq

S = superfície, 1m; M = meia água, 5 m; e F = próximo do fundo, 12 m.

Tabela 26. Distribuição individual de esteróis nas partículas em suspensão na amostragem de abril/2014. Valor em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Período de coleta	1			2			3			4			5			6			7			8			
Amostra	C1-01	C1-02	C1-03	C1-04	C1-05	C1-06	C1-07	C1-08	C1-09	C1-10	C1-11	C1-12	C1-13	C1-14	C1-15	C1-16	C1-17	C1-18	C1-19	C1-20	C1-21	C1-22	C1-23	C1-24	
Perfil	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	
Esteróis																									
26Δ ^{5,22}	nd	nd	0,03	0,13	nd	nd	nd	0,05	0,03	nd	nd	0,04	0,05	nd	0,01	nd	0,01	0,01	nd	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
27Δ ^{0,5b}	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	nd	0,01	0,03	nd	<lq	0,01	0,01	0,02	0,08	0,08
27Δ ⁵	0,12	<lq	0,31	1,52	nd	nd	0,06	0,47	0,41	0,09	0,28	0,46	0,59	0,23	0,11	0,09	0,10	0,16	0,06	0,12	0,08	0,12	0,12	0,15	0,15
27Δ ^{5,22}	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,04	nd	0,04	0,05	nd	0,07	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05
28Δ ⁵	0,03	nd	0,05	0,28	nd	nd	nd	0,07	0,08	nd	0,10	0,13	0,13	0,05	nd	nd	<lq	0,04	nd	nd	0,02	nd	0,02	0,04	0,04
28Δ ^{5,22}	0,06	0,02	0,14	0,66	nd	nd	nd	0,36	0,22	0,08	0,20	0,32	0,42	0,16	0,06	0,09	0,06	0,09	0,06	0,10	0,06	0,08	0,07	0,07	0,07
28Δ ^{5,24(28)}	0,04	0,05	0,08	0,37	nd	0,01	nd	0,22	0,14	0,04	0,15	0,19	0,24	0,11	0,03	0,05	0,04	0,06	0,03	0,06	0,04	0,04	0,03	0,05	0,05
29Δ ⁵	0,06	nd	0,12	0,64	nd	nd	nd	0,19	0,23	0,04	0,11	0,22	0,33	0,12	0,04	0,04	0,04	0,06	0,03	0,04	0,03	0,05	0,04	0,05	0,05
29Δ ^{5,22}	0,03	nd	0,06	0,29	nd	nd	nd	0,18	0,10	0,03	0,10	0,13	0,18	0,07	0,03	0,03	0,02	0,04	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
30Δ ²²	0,01	0,05	0,06	nd	nd	0,03	nd	0,08	0,05	0,02	0,12	0,09	0,07	0,09	0,03	nd	0,03	0,03	0,01	0,03	0,02	0,04	0,04	0,10	0,10
27Δ ⁰	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	nd	0,01	0,01	nd	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03
28Δ ⁰	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
29Δ ⁰	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total	0,36	0,12	0,86	3,88	nd	0,04	0,06	1,66	1,26	0,31	1,07	1,59	1,99	0,83	0,37	0,30	0,36	0,57	0,21	0,48	0,32	0,44	0,42	0,65	0,65

S = superfície, 1m; M = meia água, 5 m; e F = próximo do fundo, 12 m.

Tabela 27. Distribuição individual de esteróis nas partículas em suspensão na amostragem de janeiro/2015. Valore em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Período de coleta	1			2			3			4			5			6		
Amostra	C2-01	C2-02	C2-03	C2-04	C2-05	C2-06	C2-07	C2-08	C2-09	C2-10	C2-11	C2-12	C2-13	C2-14	C2-15	C2-16	C2-17	C2-18
Perfil	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F
Esteróis																		
26 $\Delta^{5,22}$	0,06	0,07	0,08	0,05	<lq	0,10	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,11	0,06	0,05	0,10	0,02	nd	0,04
27 $\Delta^{0,5b}$	0,08	0,11	0,20	0,09	<lq	0,16	0,01	0,01	0,01	0,05	0,09	0,24	0,22	0,21	0,39	0,04	nd	0,26
27 Δ^5	1,54	nd	0,84	nd	0,01	0,97	0,36	0,42	0,33	0,50	0,05	0,93	0,73	0,50	1,17	0,22	nd	0,44
27 $\Delta^{5,22}$	0,36	0,29	nd	0,28	0,03	0,39	0,08	0,14	0,09	0,21	0,02	0,63	0,38	0,21	0,45	0,08	nd	0,14
28 Δ^5	0,05	nd	nd	0,02	nd	nd	0,02	0,34	0,02	0,04	0,01	0,08	0,04	0,03	0,07	0,02	nd	nd
28 $\Delta^{5,22}$	nd	nd	0,28	0,07	nd	0,42	0,10	0,12	0,07	0,16	0,03	0,43	0,31	0,22	0,40	0,09	nd	0,19
28 $\Delta^{5,24(28)}$	nd	0,26	0,22	nd	nd	0,29	0,25	nd	0,26	0,25	0,02	0,19	0,18	0,21	0,24	0,08	nd	0,16
29 Δ^5	0,35	0,13	0,15	0,10	nd	0,20	0,06	0,06	0,04	0,07	0,02	0,21	0,14	0,12	0,23	0,08	nd	0,12
29 $\Delta^{5,22}$	nd	nd	nd	nd	nd	0,17	0,07	0,08	0,04	0,07	0,01	0,20	0,14	0,12	0,20	0,06	nd	0,12
30 Δ^{22}	0,07	nd	nd	0,09	nd	0,16	0,03	0,02	0,04	0,09	0,23	0,27	0,18	0,07	0,30	0,06	nd	0,42
27 Δ^0	0,14	0,09	nd	0,06	0,01	0,10	0,04	0,04	0,02	0,05	0,02	0,17	0,10	0,07	0,15	0,04	nd	0,07
28 Δ^0	0,05	0,03	0,03	0,02	nd	0,04	0,01	nd	nd	0,01	0,01	0,05	0,03	0,03	0,05	0,01	nd	0,03
29 Δ^0	0,05	0,03	0,03	0,01	nd	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,03	0,02	0,04	0,01	nd	0,02
Total	2,75	1,02	1,83	0,79	0,07	3,04	1,06	1,27	0,95	1,54	0,53	3,56	2,55	1,88	3,80	0,80	nd	2,02

S = superfície, 1m; M = meia água, 5 m; e F = próximo do fundo, 12 m.

9.3. Alguns cromatogramas das amostras

9.3.1. Transecto realizado na Baía de Guanabara

(i) Ácidos graxos

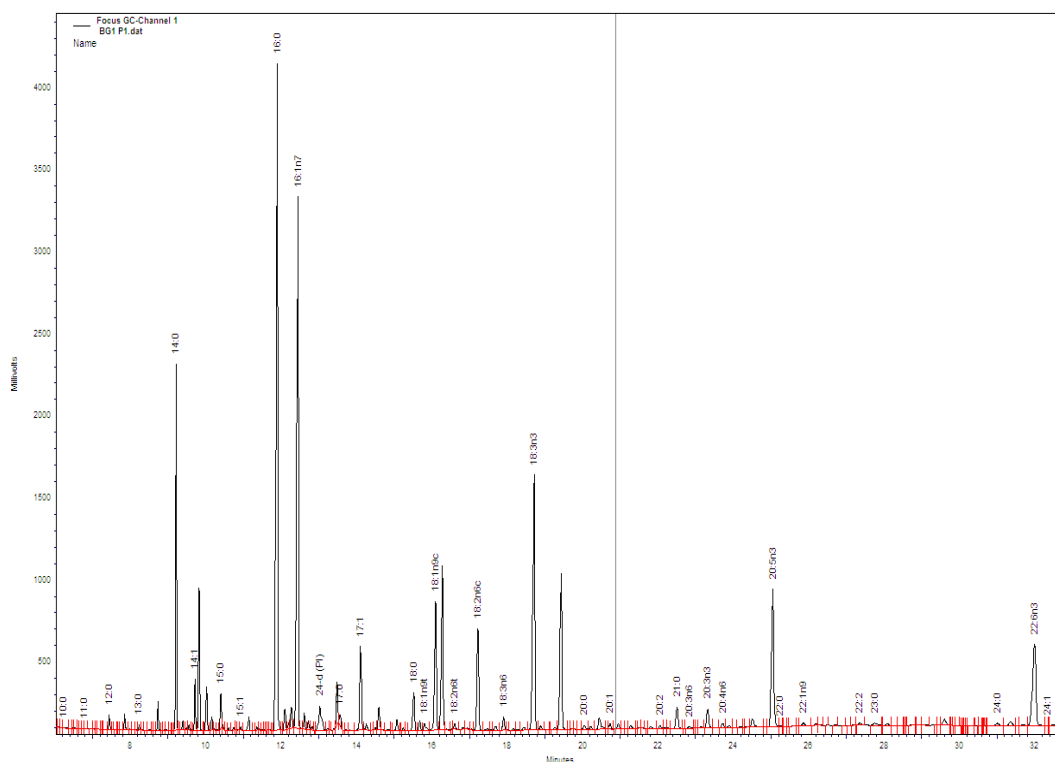


Figura 29. Cromatograma de GC/FID dos ácidos graxos referente a amostra E1 da amostragem de janeiro/2014.

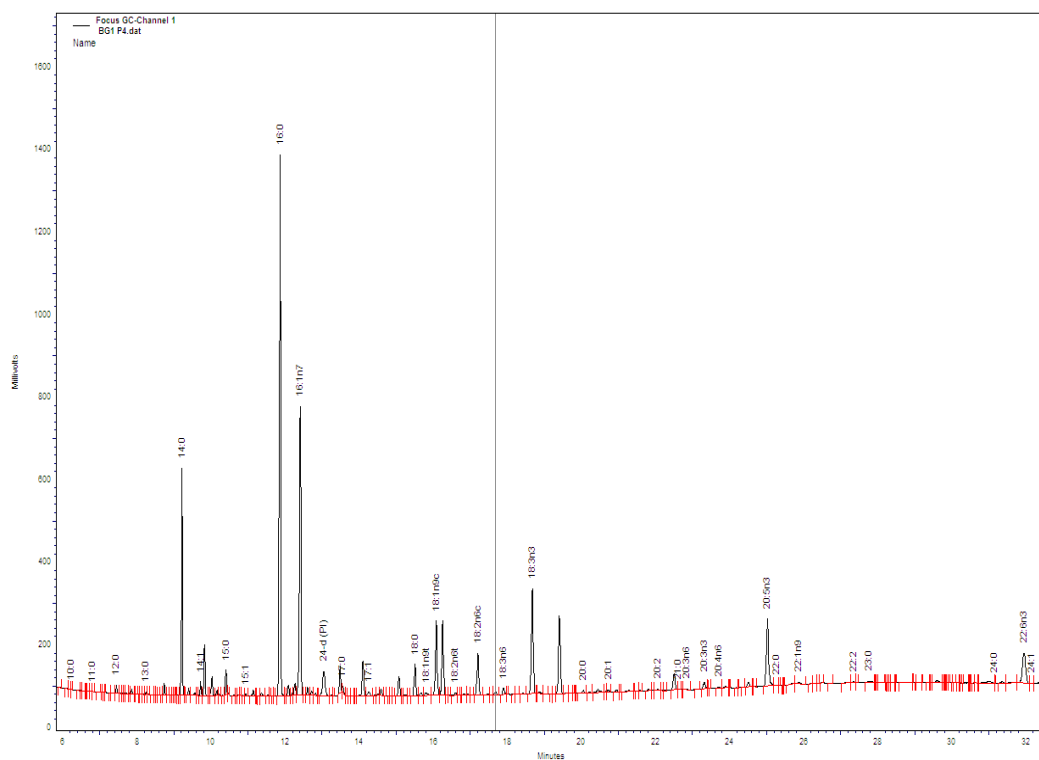


Figura 30. Cromatograma de GC/FID dos ácidos graxos referente a amostra E4 da amostragem de janeiro/2014.

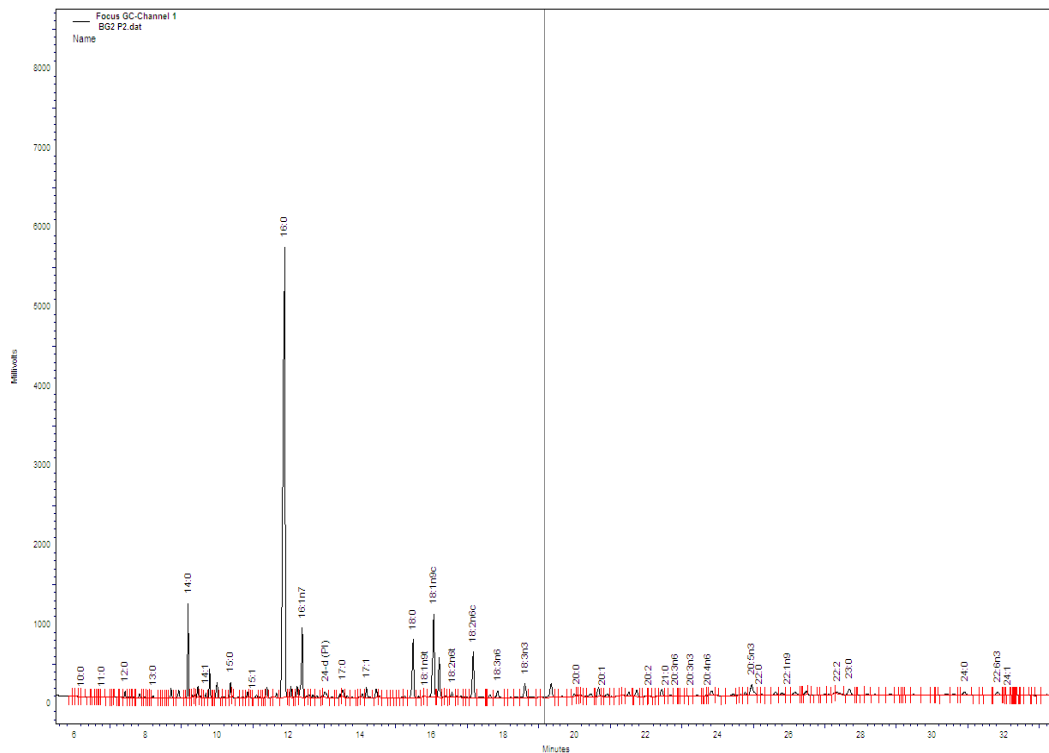


Figura 31. Cromatograma de GC/FID dos ácidos graxos referente a amostra E2 da amostragem de maio/2014.

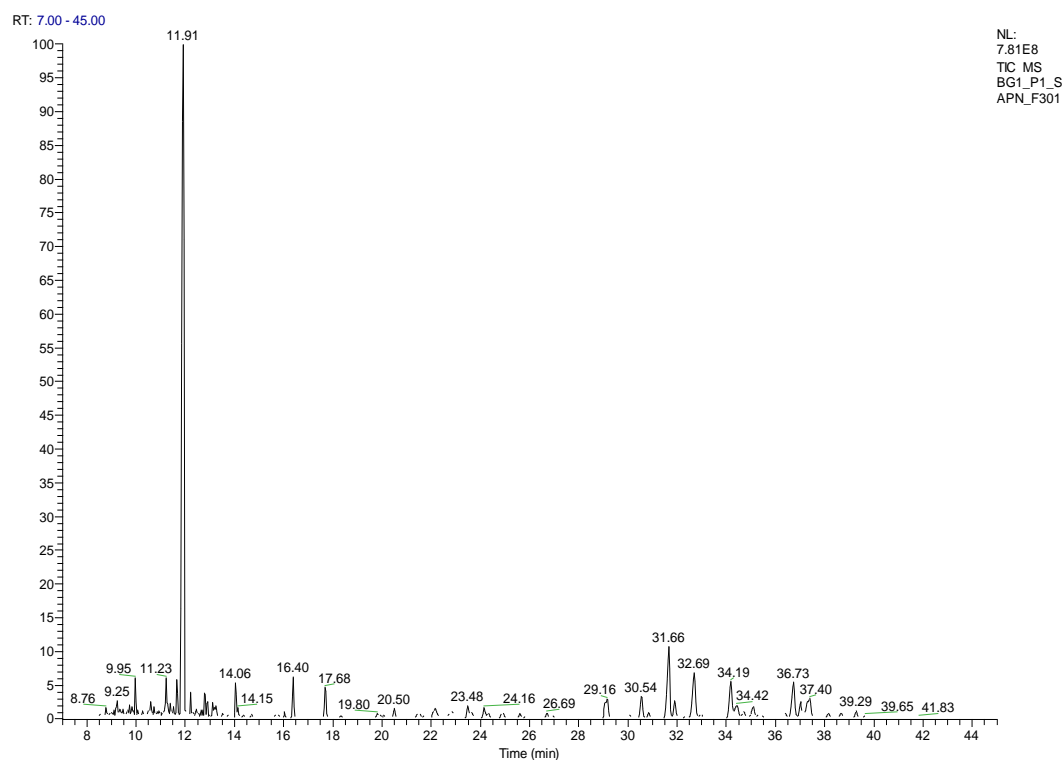
(ii) *n*-álcoois e esteróis

Figura 32. Cromatograma de CG-EM dos *n*-álcoois e esteróis referente a amostra E1 da amostragem e janeiro/2014.

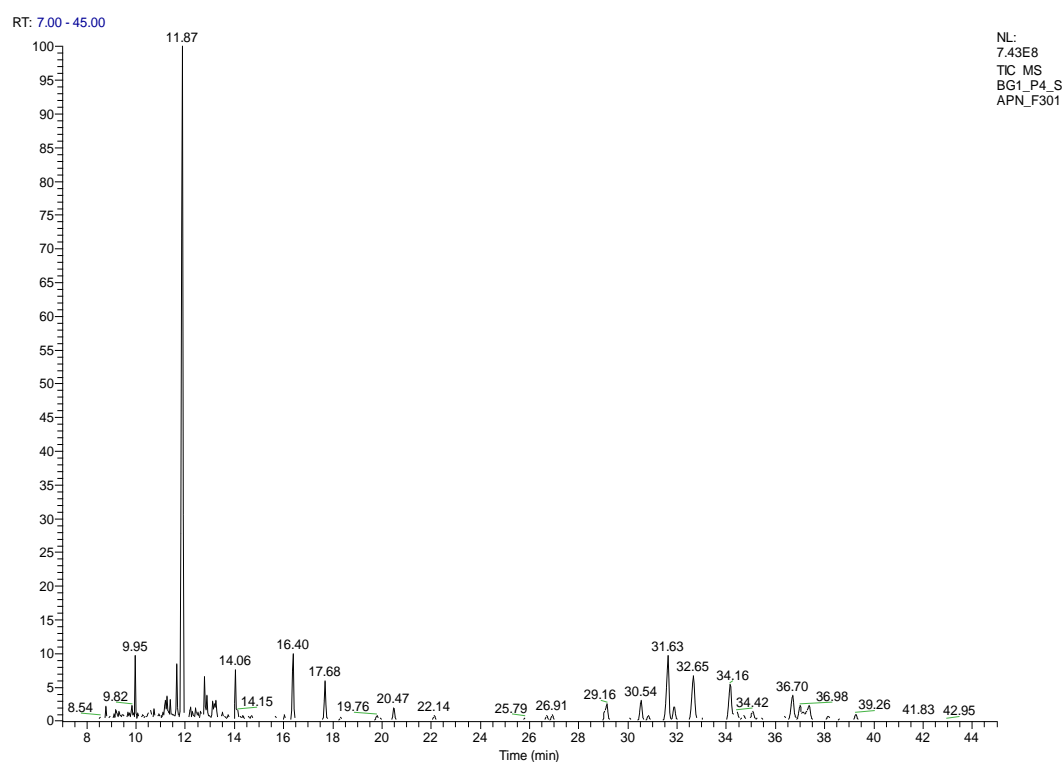


Figura 33. Cromatograma de CG-EM dos *n*-álcoois e esteróis referente a amostra E4 da amostragem de janeiro/2014.

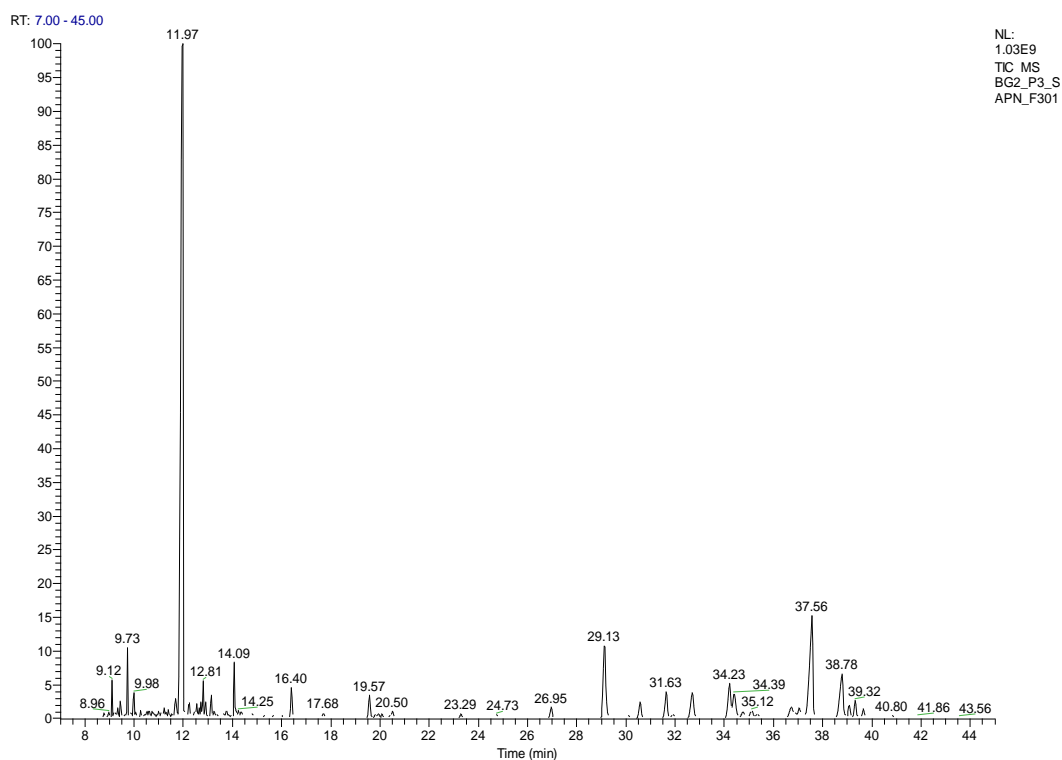


Figura 34. Cromatograma de CG-EM dos *n*-álcoois e esteróis referente a amostra E3 da amostragem de maio/2014.

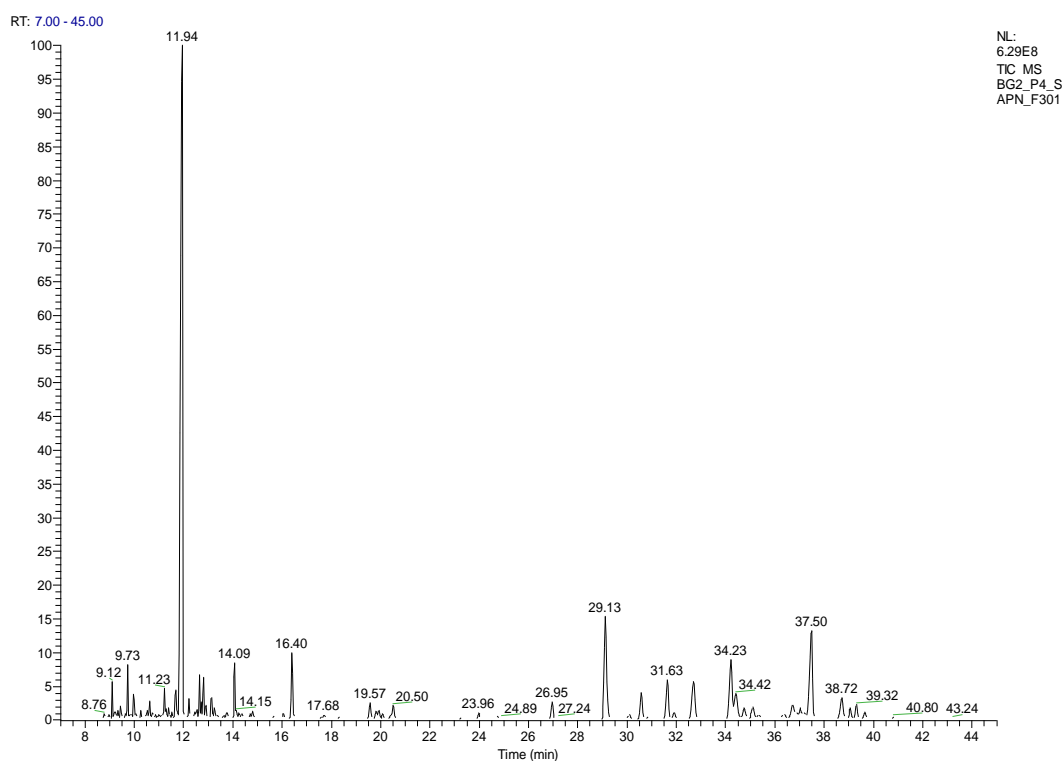
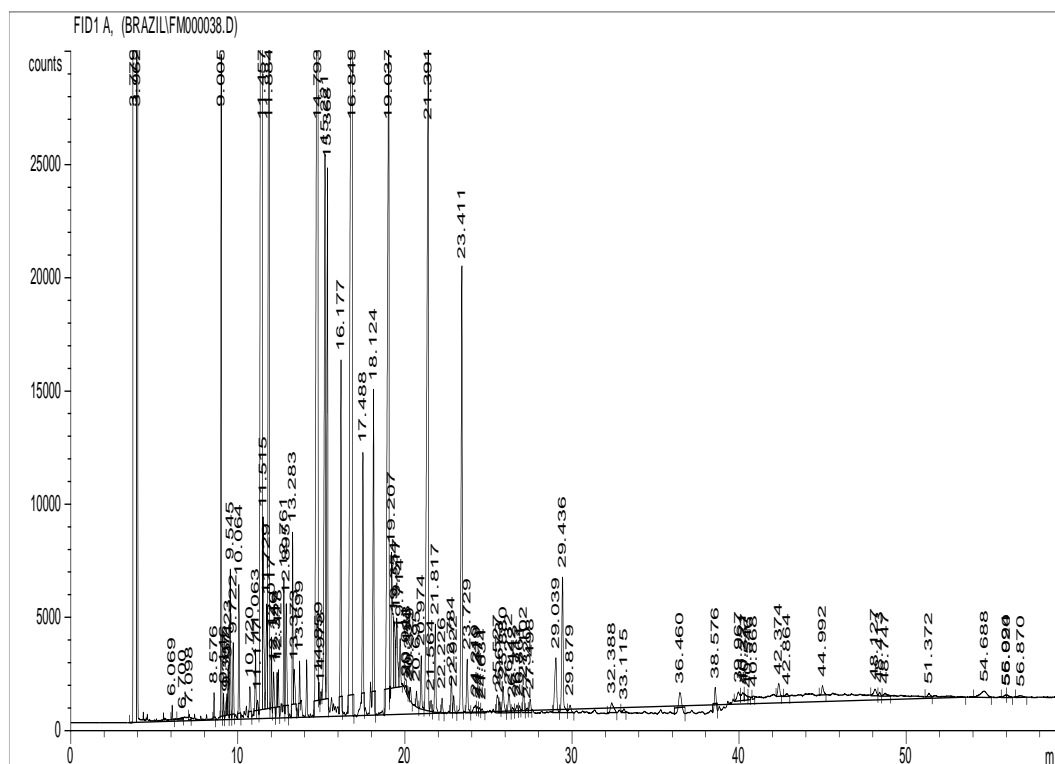


Figura 35. Cromatograma de CG-EM dos *n*-álcoois e esteróis referente a amostra E4 da amostragem de maio/2014.

9.3.2.

Fundeio de 25h realizado na Baía de Guanabara

(i) Ácidos graxos



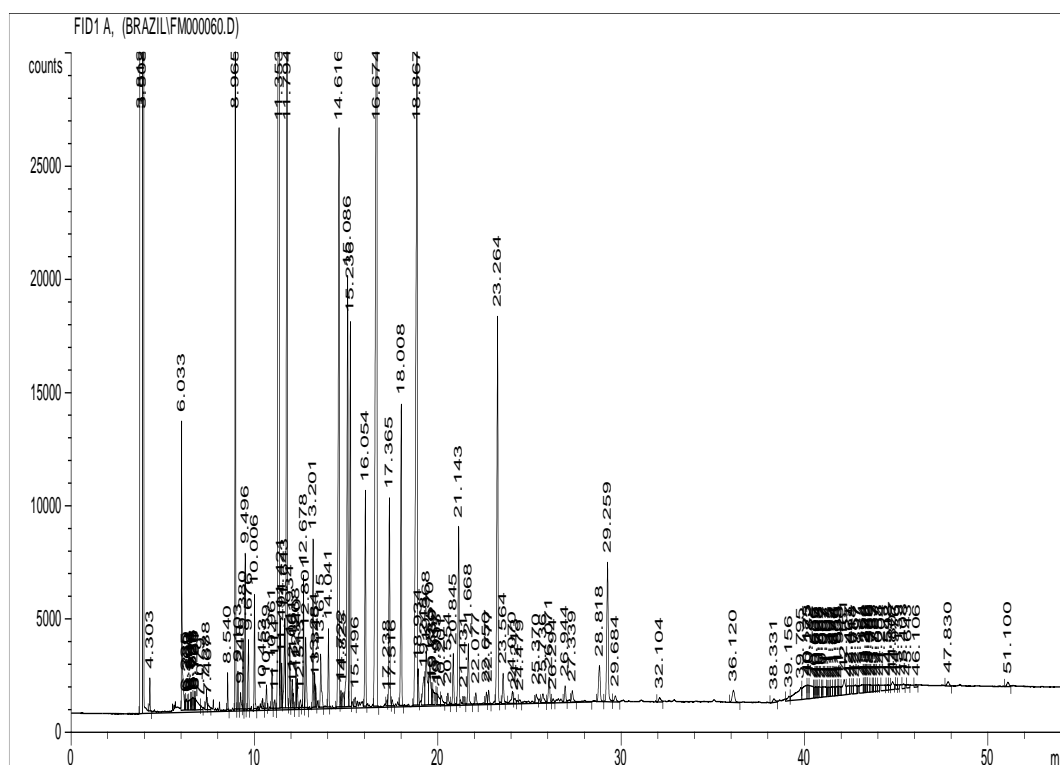


Figura 37. Cromatograma de GC/FID dos ácidos graxos referente a amostra C1-02 da amostragem de abril/2014.

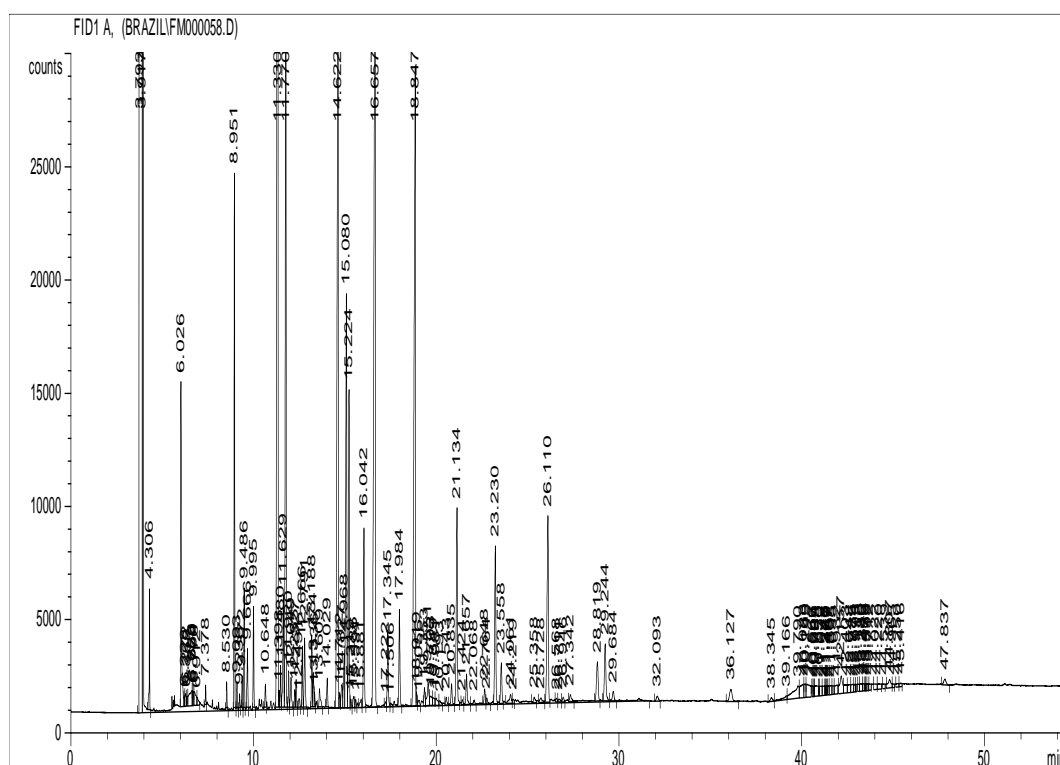


Figura 38. Cromatograma de GC/FID dos ácidos graxos referente a amostra C1-03 da amostragem de abril/2014.

(i) PLFA

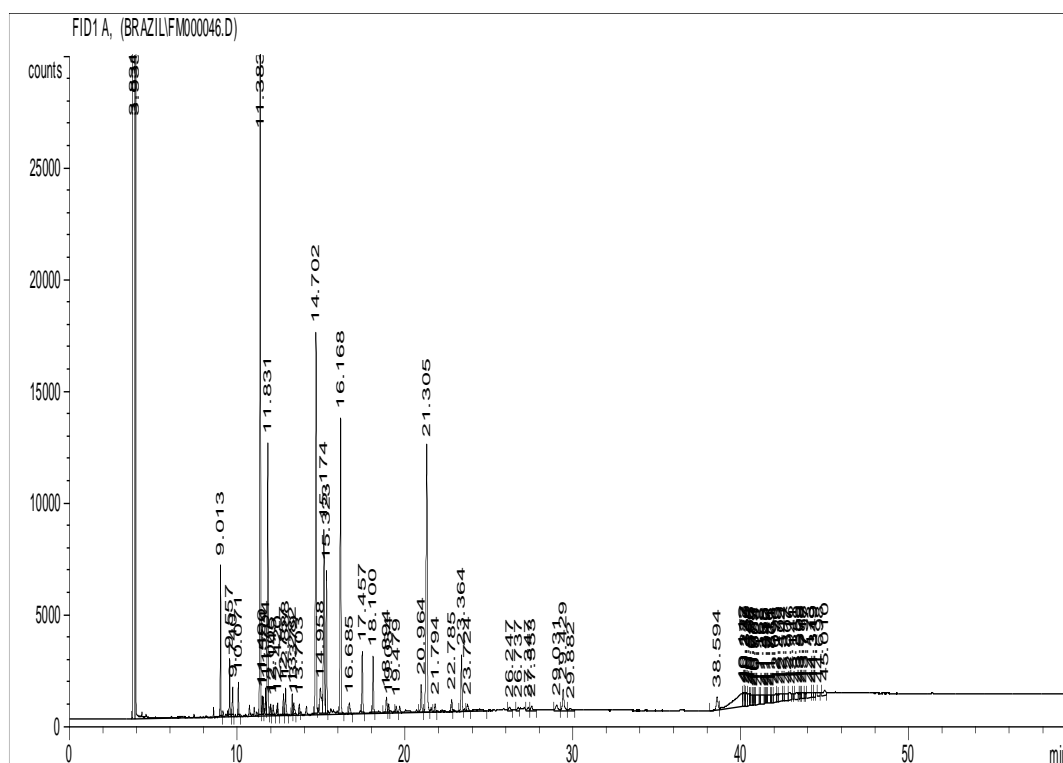


Figura 39. Cromatograma de GC/FID dos PLFAs para a amostra C1-01 da amostragem de abril/2014.

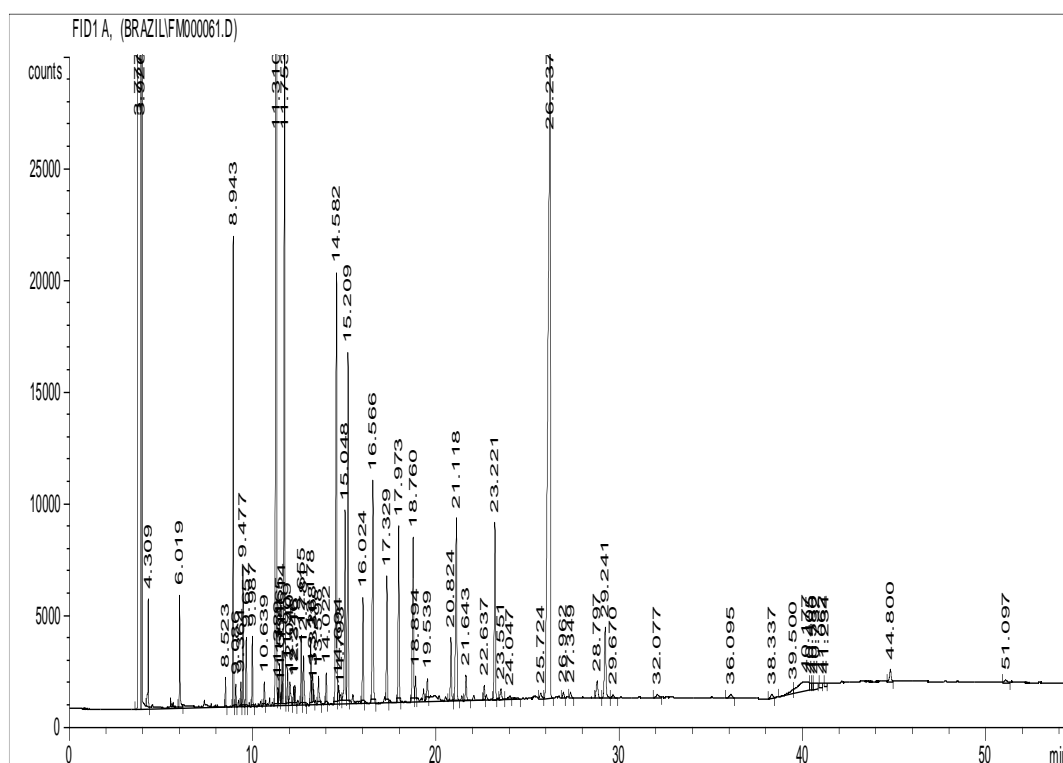


Figura 40. Cromatograma de GC/FID dos PLFAs para a amostra C1-02 da amostragem de abril/2014.

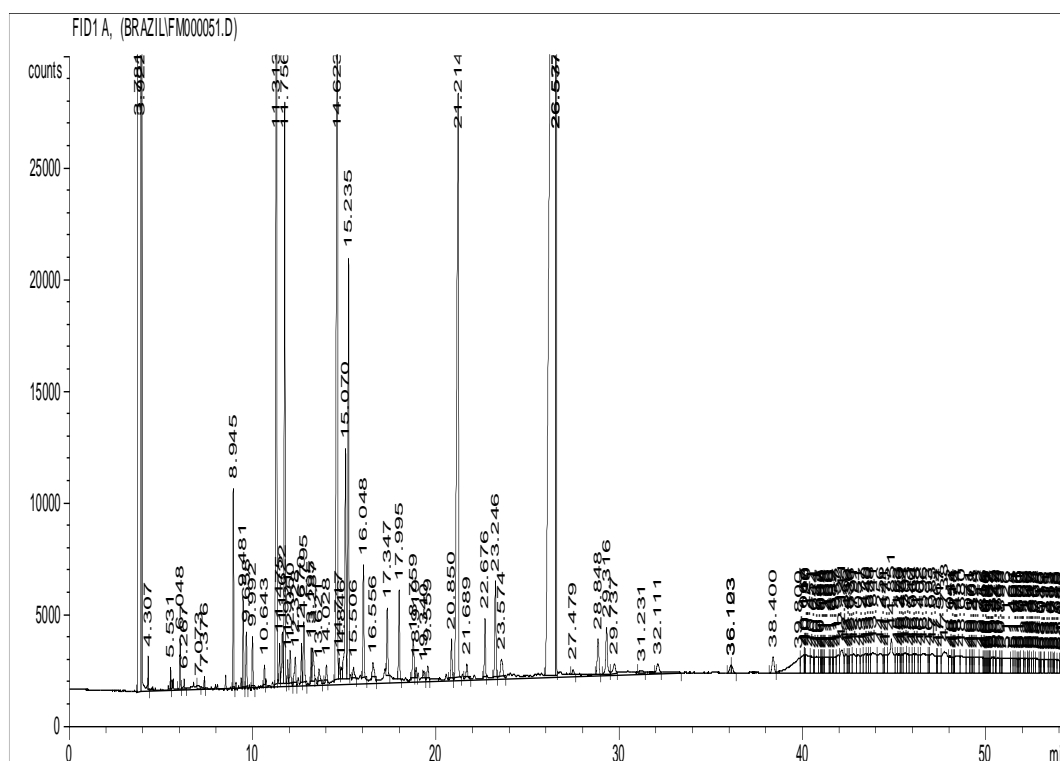


Figura 41. Cromatograma de GC/FID dos PLFAs para a amostra C1-03 da amostragem de abril/2014.

(iii) *n*-álcoois e esteróis

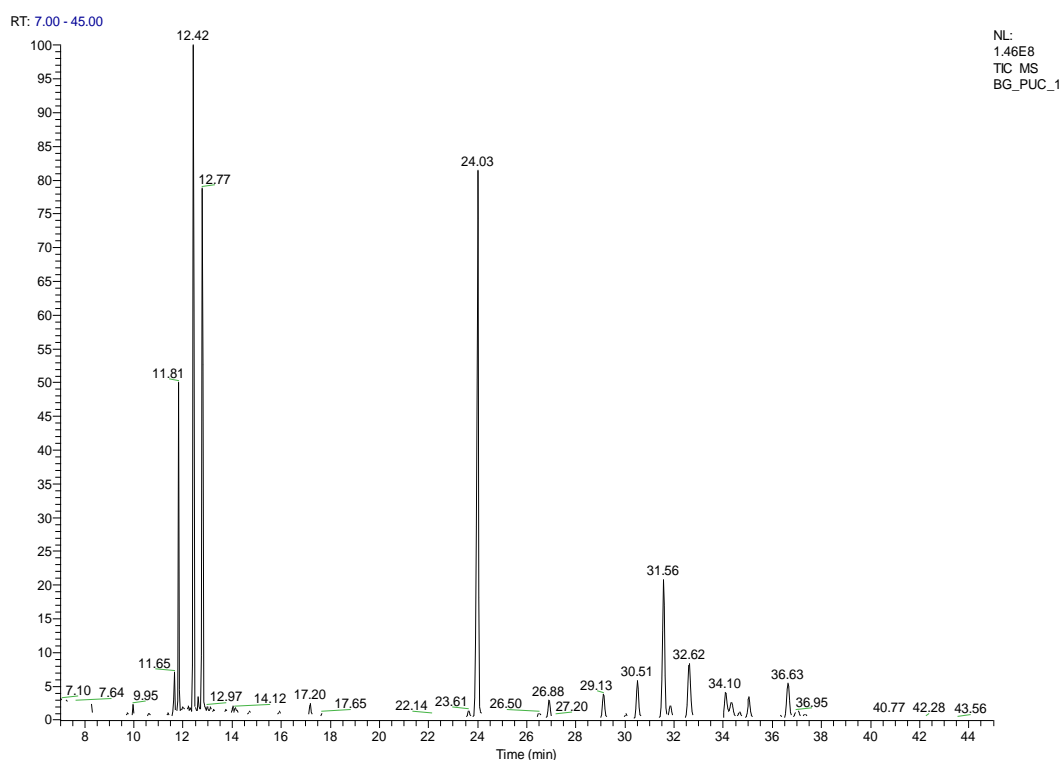


Figura 42. Cromatograma de CG-EM dos *n*-álcoois e esteróis referente a amostra C1-01 da amostragem de abril/2014.

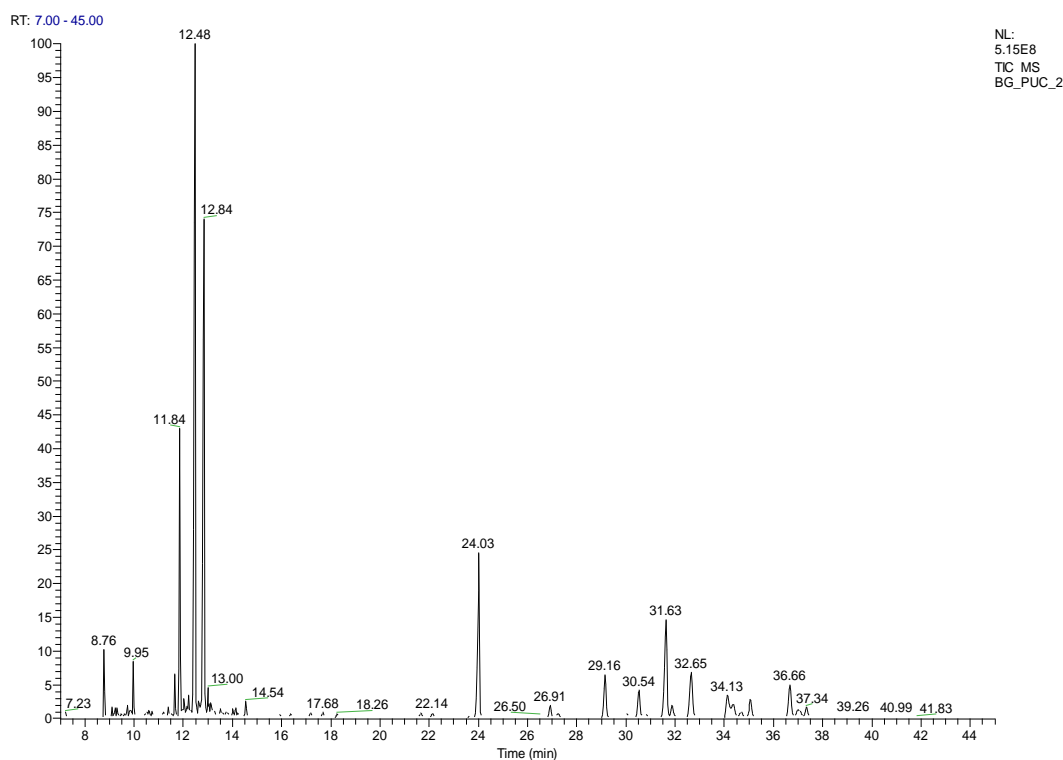


Figura 43. Cromatograma de CG-EM dos *n*-álcoois e esteróis referente a amostra C1-02 da amostragem de abril/2014.

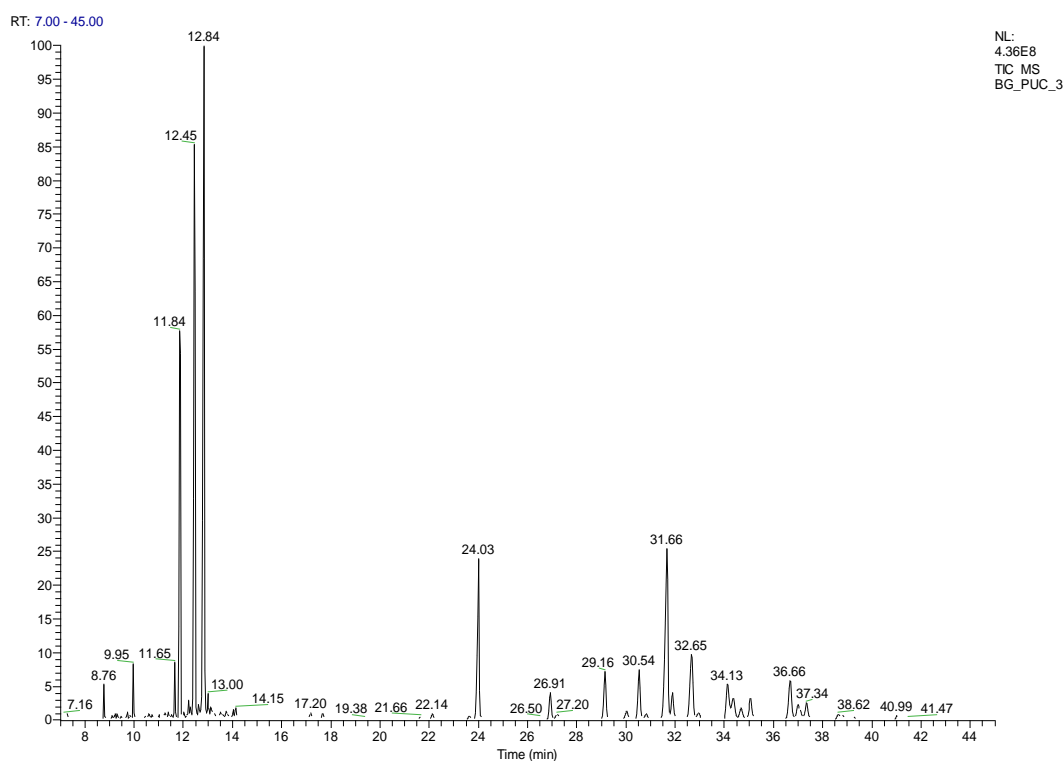


Figura 44. Cromatograma de CG-EM dos *n*-álcoois e esteróis referente a amostra C1-03 da amostragem de abril/2014.

9.4.

Espectro de massas dos lipídios identificados

BG_PUC_4 #57 RT: 8.80 AV: 1 NL: 8.02E5
T: (0,0) + c EI Full ms [50.00-550.00]

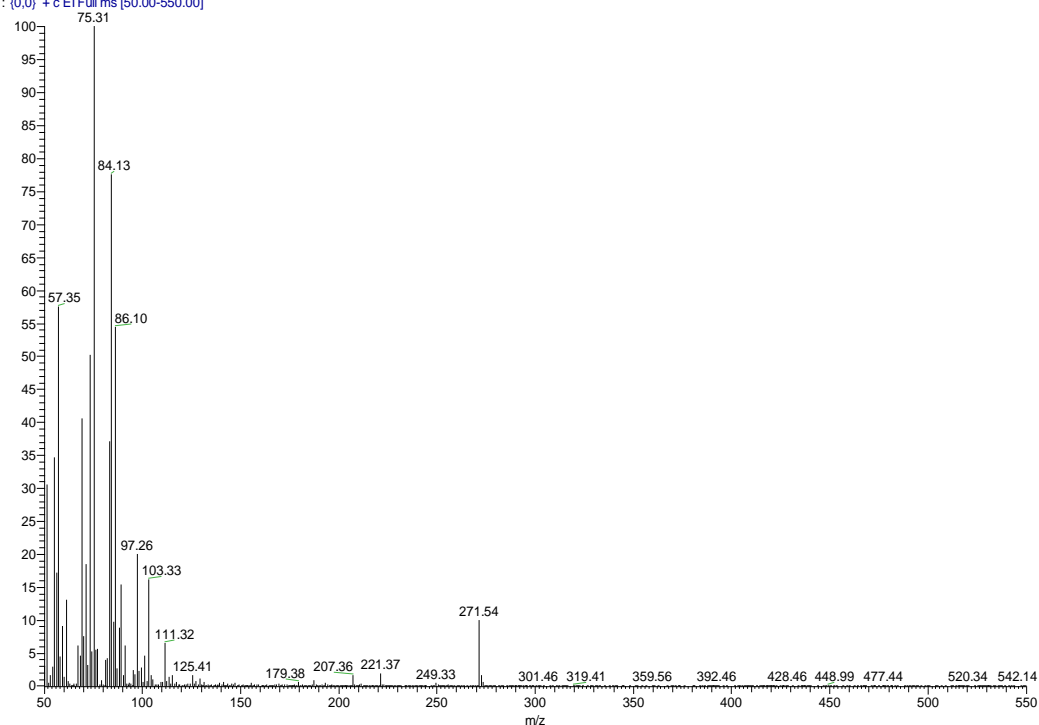


Figura 45. Espectro de massas do *n*-álcool C₁₄OH, TR: 8,80.

BG_PUC_4 #93 RT: 9.95 AV: 1 NL: 6.17E6
T: (0,0) + c EI Full ms [50.00-550.00]

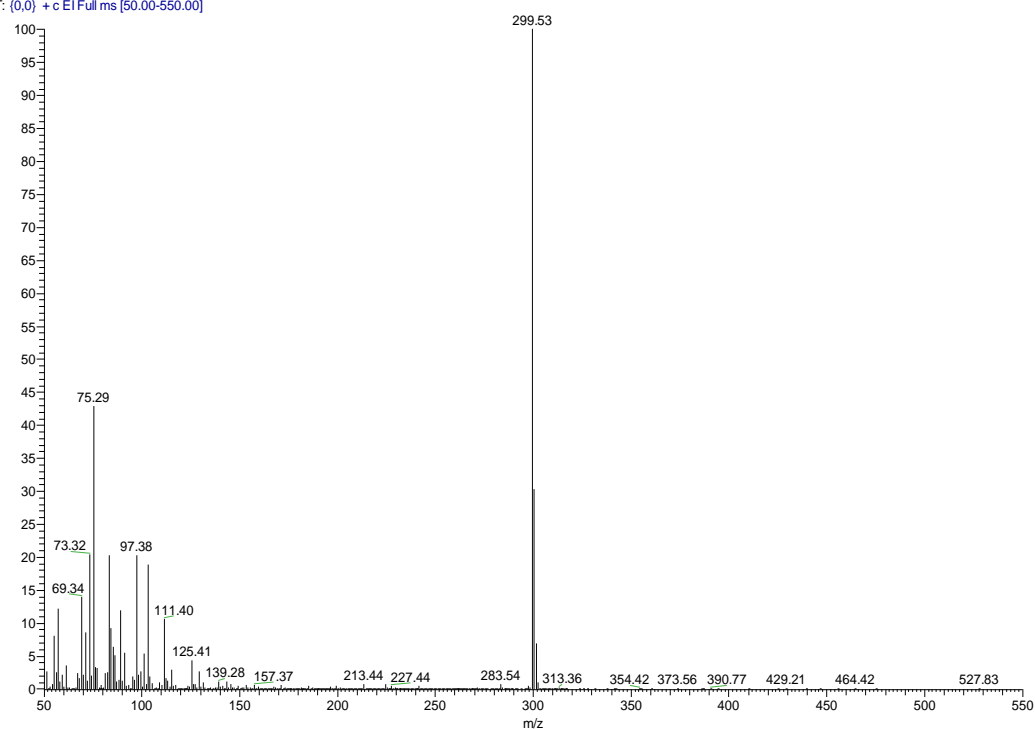


Figura 46. Espectro de massas do *n*-álcool C₁₆OH, TR: 9,95.

BG_PUC_9 #146 RT: 11.65 AV: 1 NL: 9.88E6
T: [0,0] + c EI Full ms [50.00-550.00]

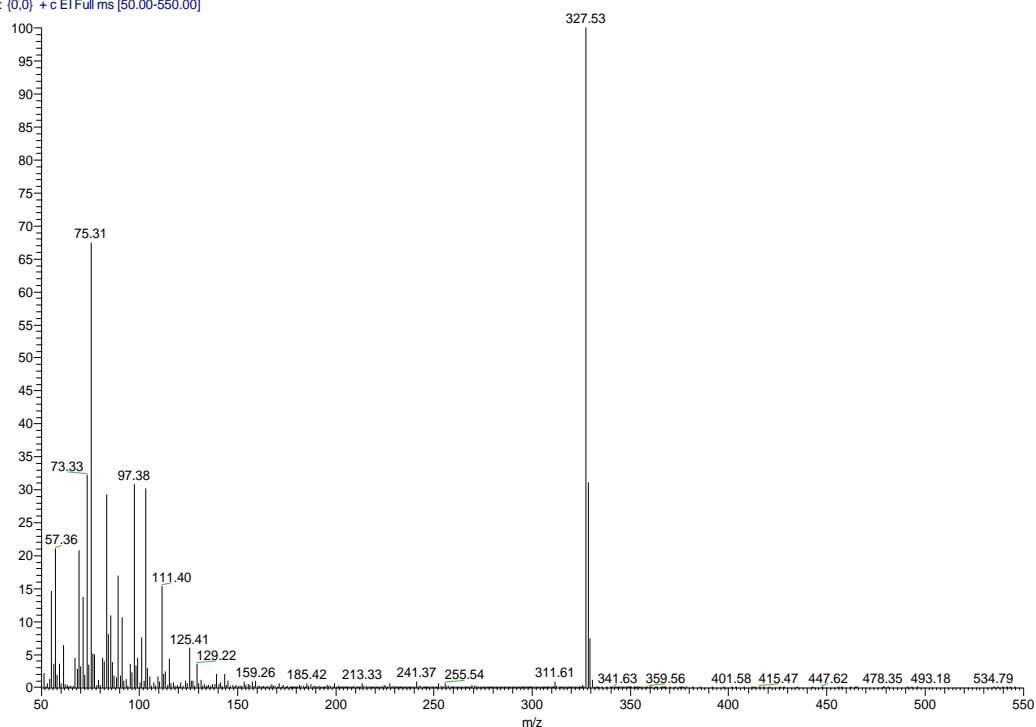


Figura 47. Espectro de massas do *n*-álcool C₁₈OH, TR: 11,65.

BG_PUC_9 #152 RT: 11.84 AV: 1 NL: 1.00E8
T: [0,0] + c EI Full ms [50.00-550.00]

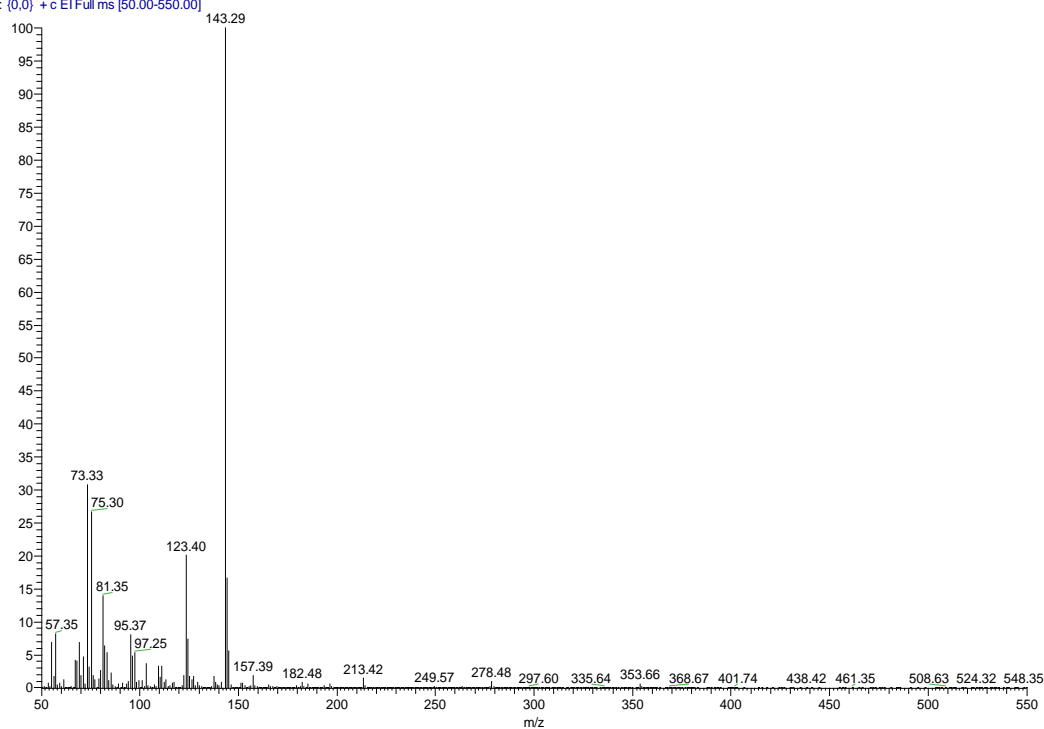


Figura 48. Espectro de massas do fitol, TR: 11,84.

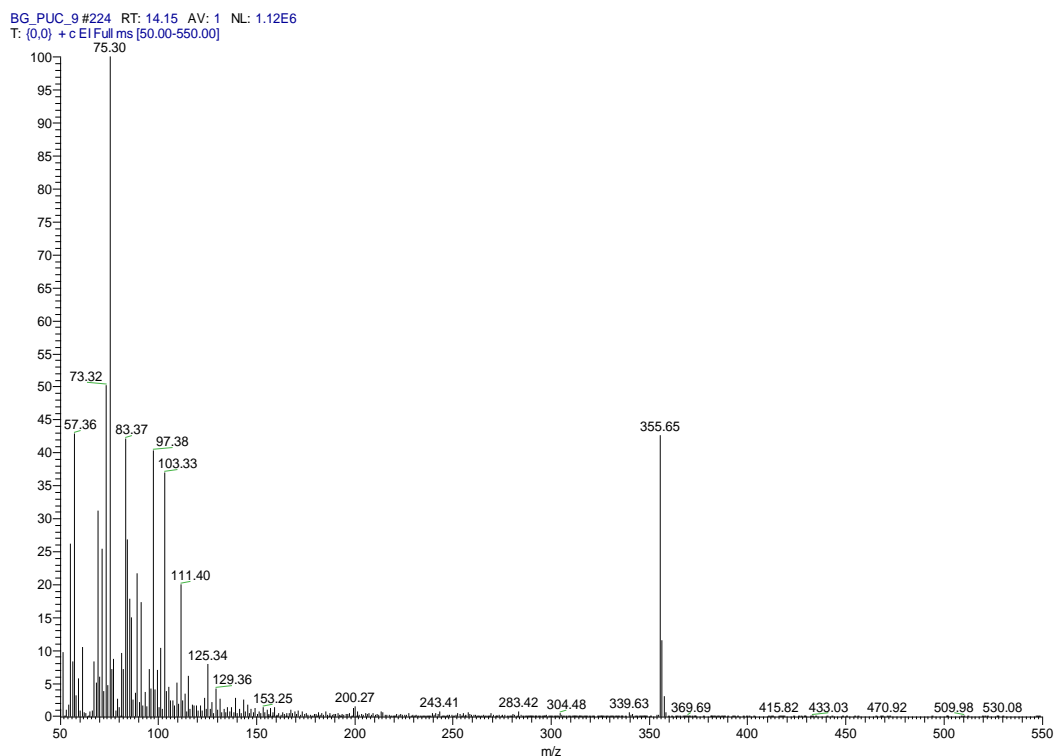


Figura 49. Espectro de massas do *n*-álcool C₂₀OH, TR: 14,15.

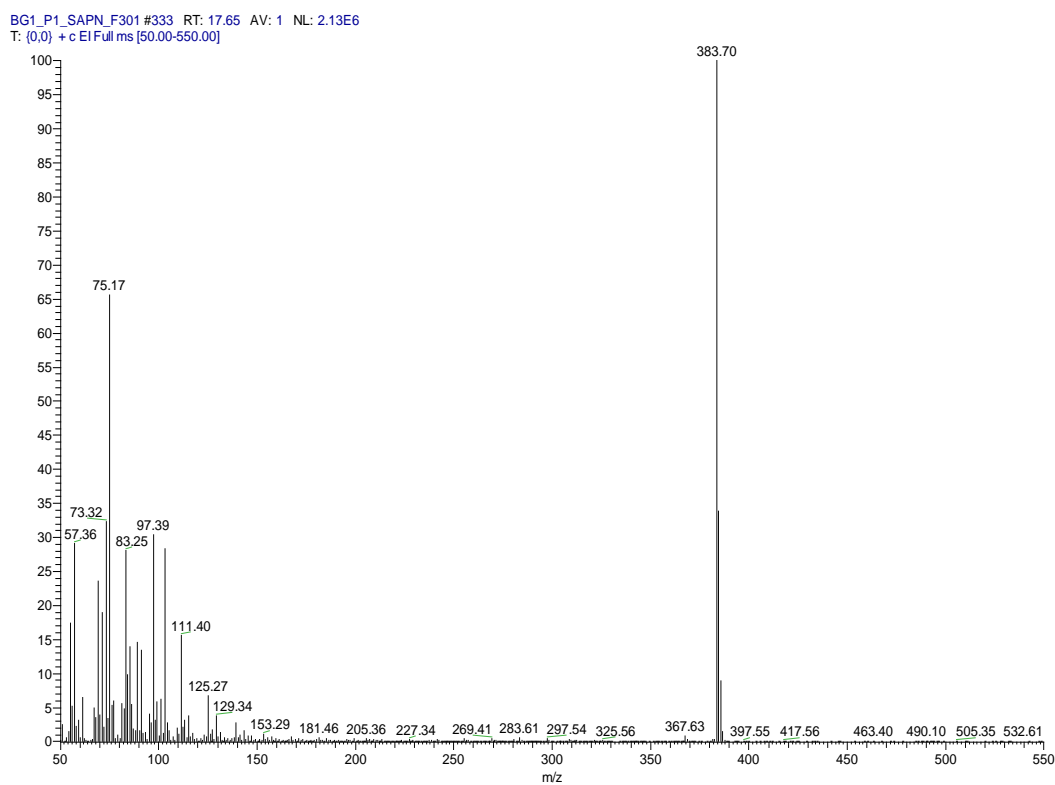


Figura 50. Espectro de massas do *n*-álcool C₂₂OH, TR: 17,65.

BG1_P1_SAPN_F301 #473 RT: 22.14 AV: 1 NL: 8.41E5
T: (0,0) + c EI Full ms [50.00-550.00]

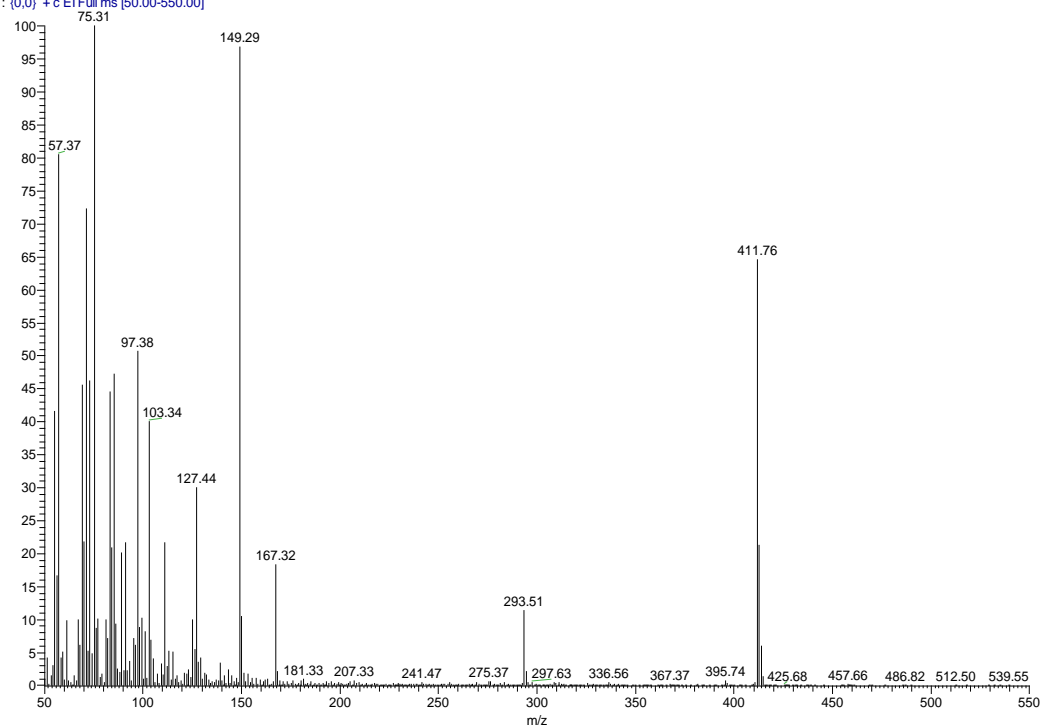


Figura 51. Espectro de massas do *n*-álcool C₂₄OH, TR: 22,17.

BG1_P1_SAPN_F301 #631 RT: 27.20 AV: 1 NL: 1.68E5
T: (0,0) + c EI Full ms [50.00-550.00]

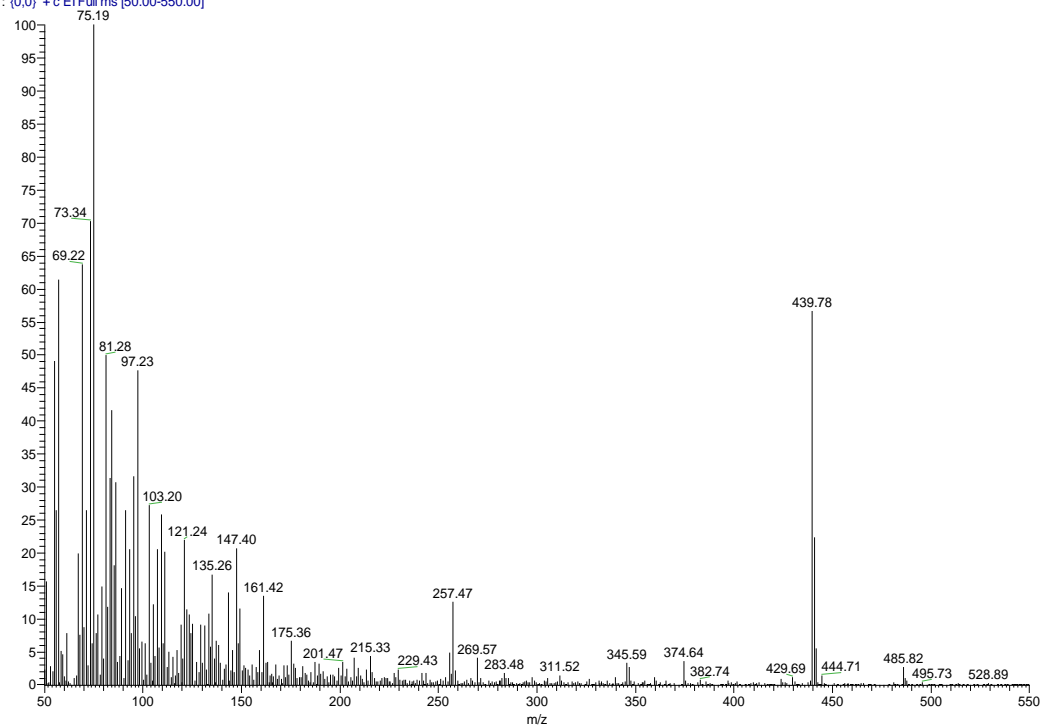


Figura 52. Espectro de massas do *n*-álcool C₂₆OH, TR: 27,20.

BG1_P1_SAPN_F301 #803 RT: 32.72 AV: 1 NL: 3.63E6
T: (0,0) + c EI Full ms [50.00-550.00]

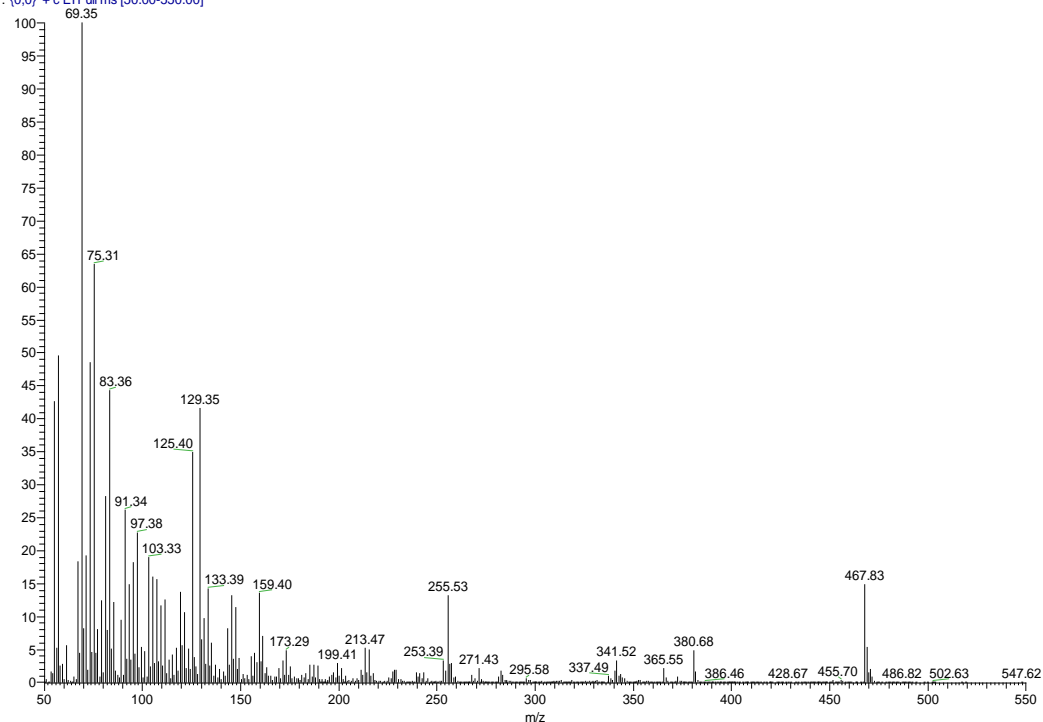


Figura 53. Espectro de massas do *n*-álcool C₂₈OH, TR: 32,72.

BG1_P1_SAPN_F301 #972 RT: 38.14 AV: 1 NL: 6.11E5
T: (0,0) + c EI Full ms [50.00-550.00]

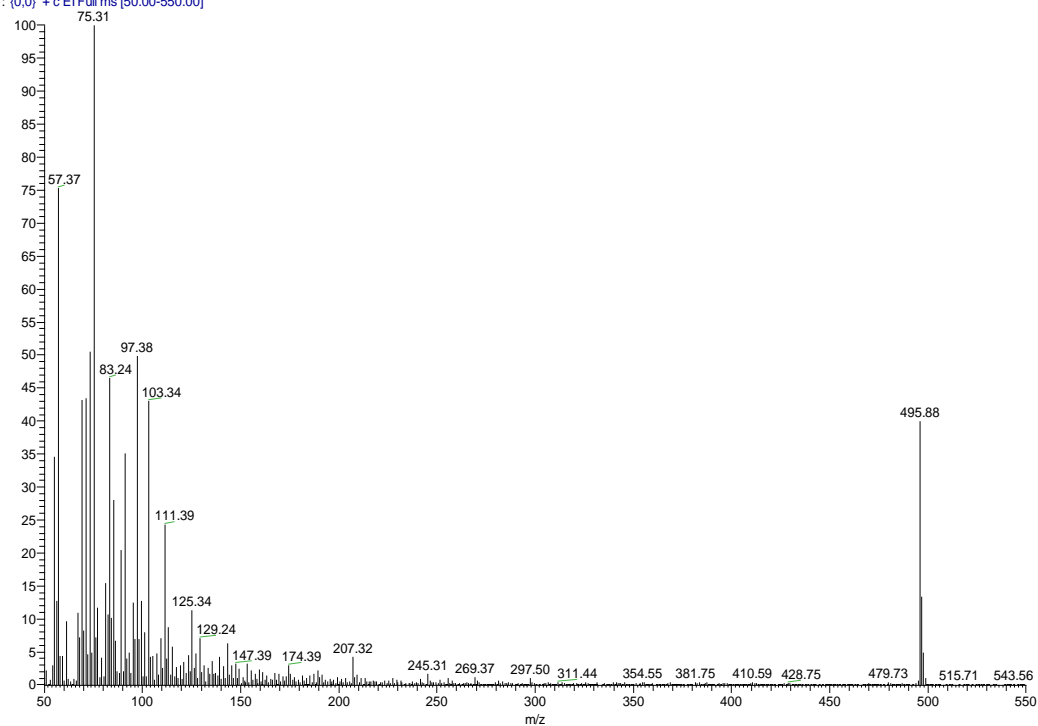


Figura 54. Espectro de massas do *n*-álcool C₃₀OH, TR: 38,14.

BG1_P1_SAPN_F301 #1086 RT: 41.79 AV: 1 NL: 9.29E4
T: (0,0) + c EI Full ms [50.00-550.00]

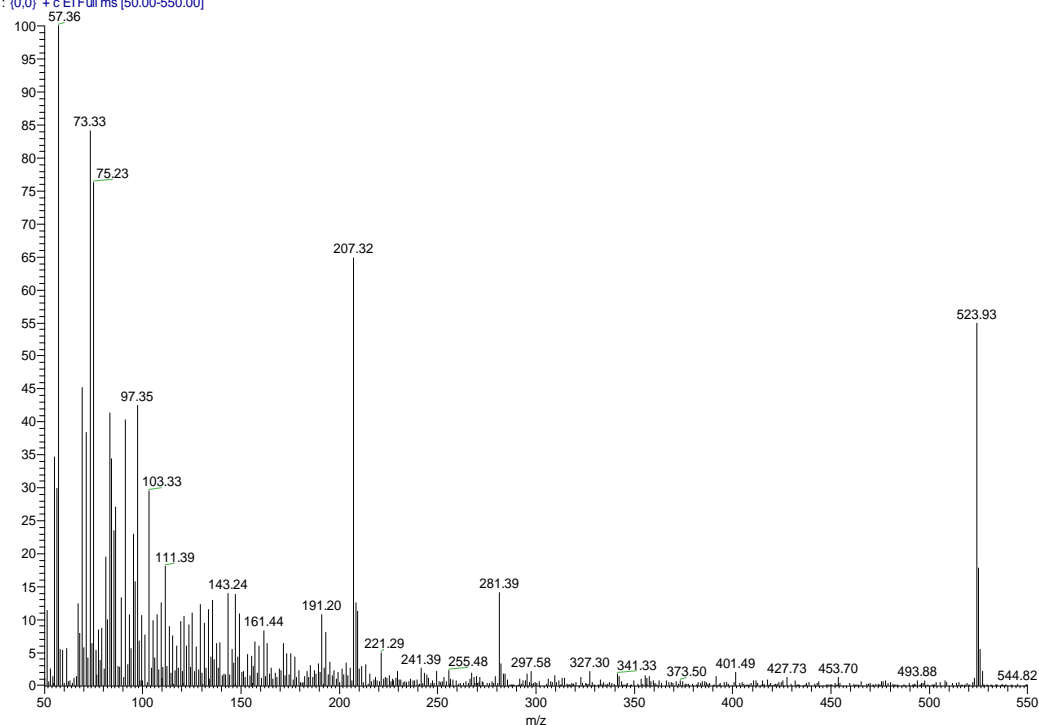


Figura 55. Espectro de massas do *n*-álcool C₃₂OH, TR: 41,79.

BG1_P1_SAPN_F301 #622 RT: 26.91 AV: 1 NL: 4.02E5
T: (0,0) + c EI Full ms [50.00-550.00]

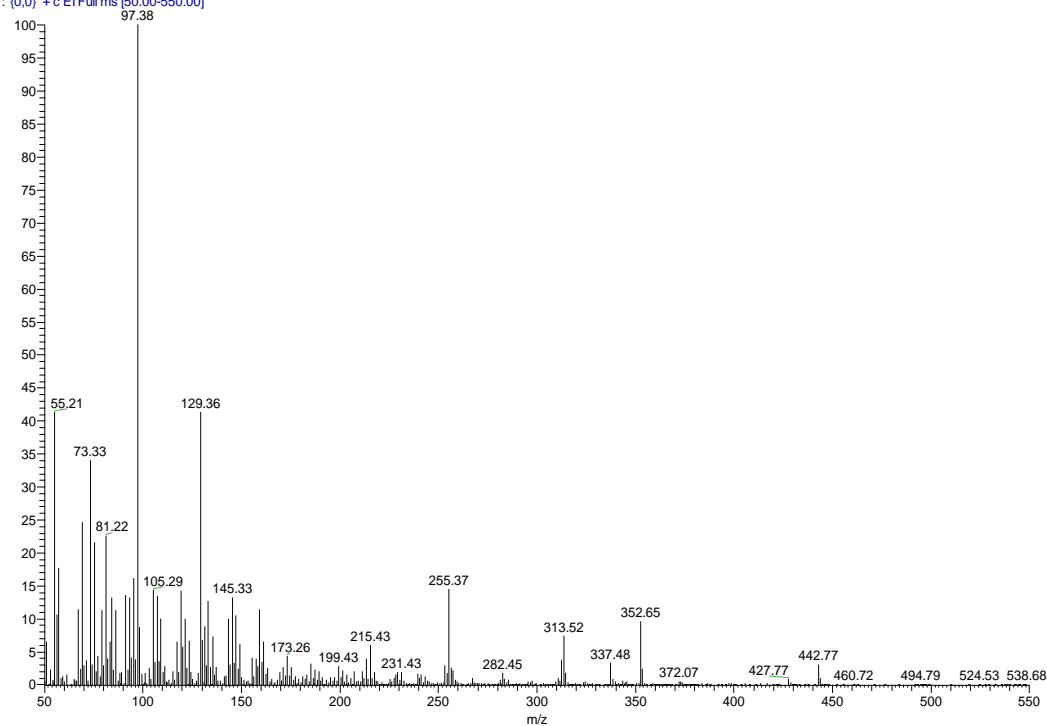


Figura 56. Espectro de massas do 24-norcolesta-5,22-dien-3β-ol (26Δ^{5,22}), TR: 26,91.

P3_500_EST01 #693 RT: 29.19 AV: 1 NL: 1.25E5
T: [0.0] + c EI Full ms [50.00-550.00]

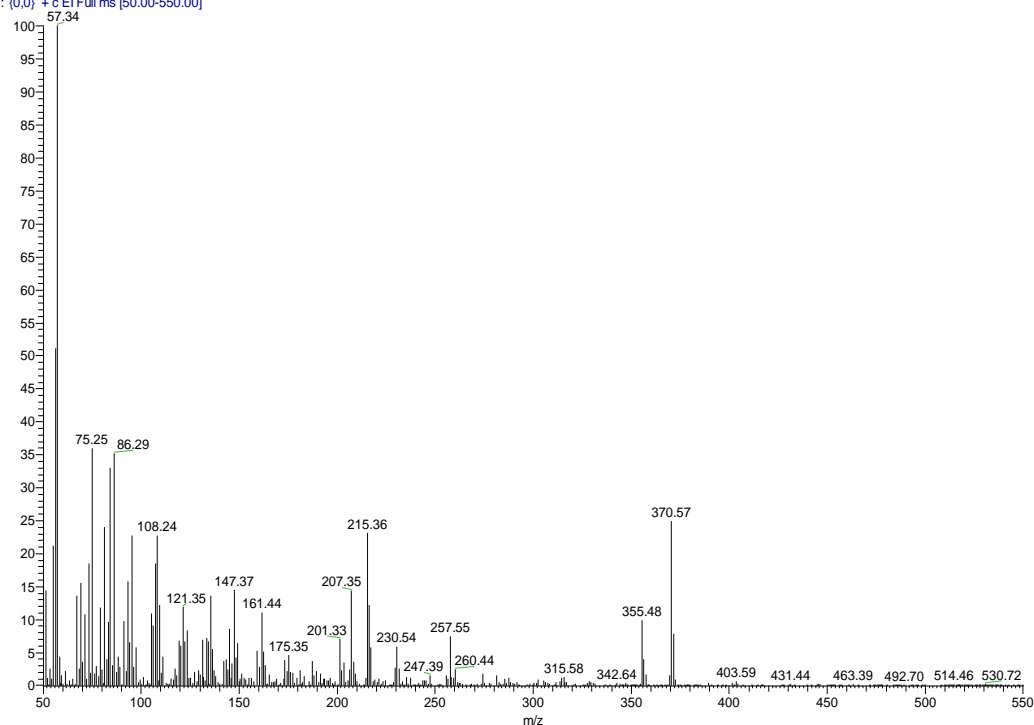


Figura 57. Espectro de massas do coprostanol ($27\Delta^{0.5b}$), TR: 29,19.

BG1_P1_SAPN_F301 #768 RT: 31.60 AV: 1 NL: 3.37E6
T: [0.0] + c EI Full ms [50.00-550.00]

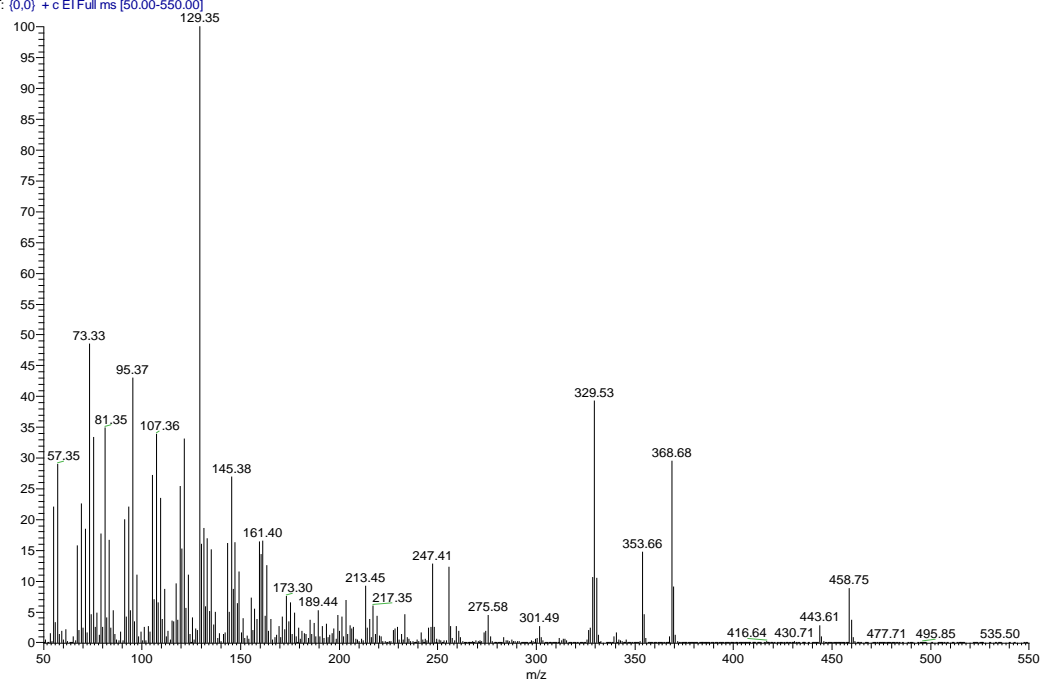


Figura 58. Espectro de massas do colesterol ($27\Delta^5$), TR: 30,60.

BG1_P1_SAPN_F301 #733 RT: 30.47 AV: 1 NL: 5.06E5
T: [0,0] + c EI Full ms [50.00-550.00]

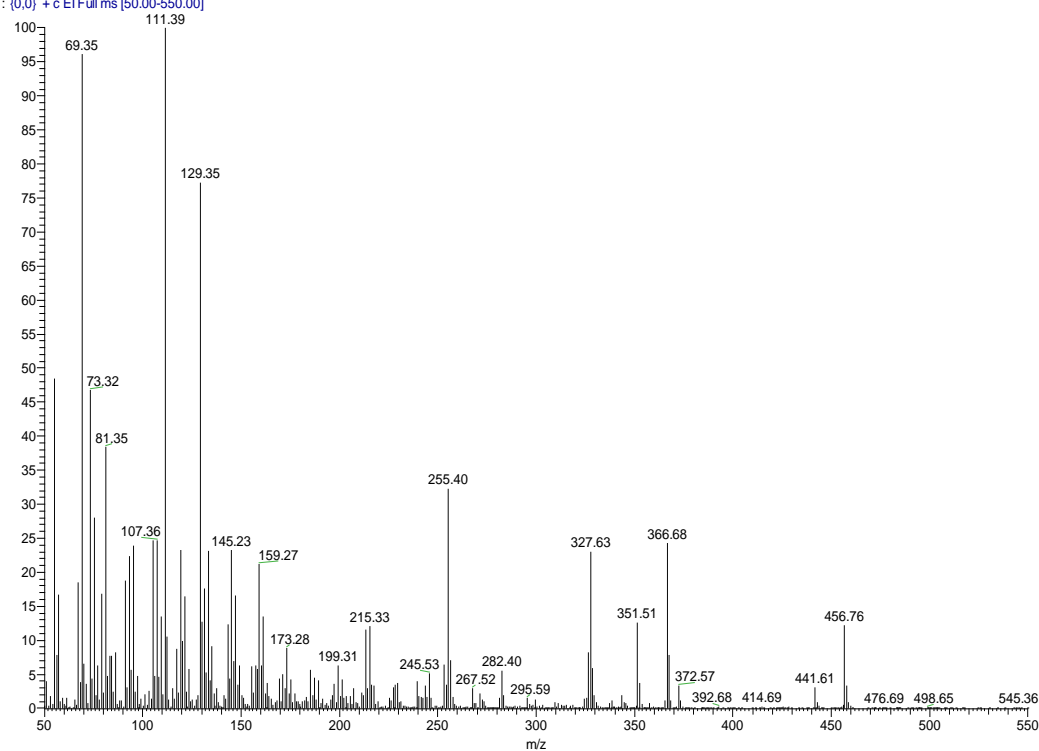


Figura 59. Espectro de massas do diidrocolesterol ($27\Delta^{5,22}$), TR: 30,47.

BG1_P1_SAPN_F301 #776 RT: 31.85 AV: 1 NL: 9.04E5
T: [0,0] + c EI Full ms [50.00-550.00]

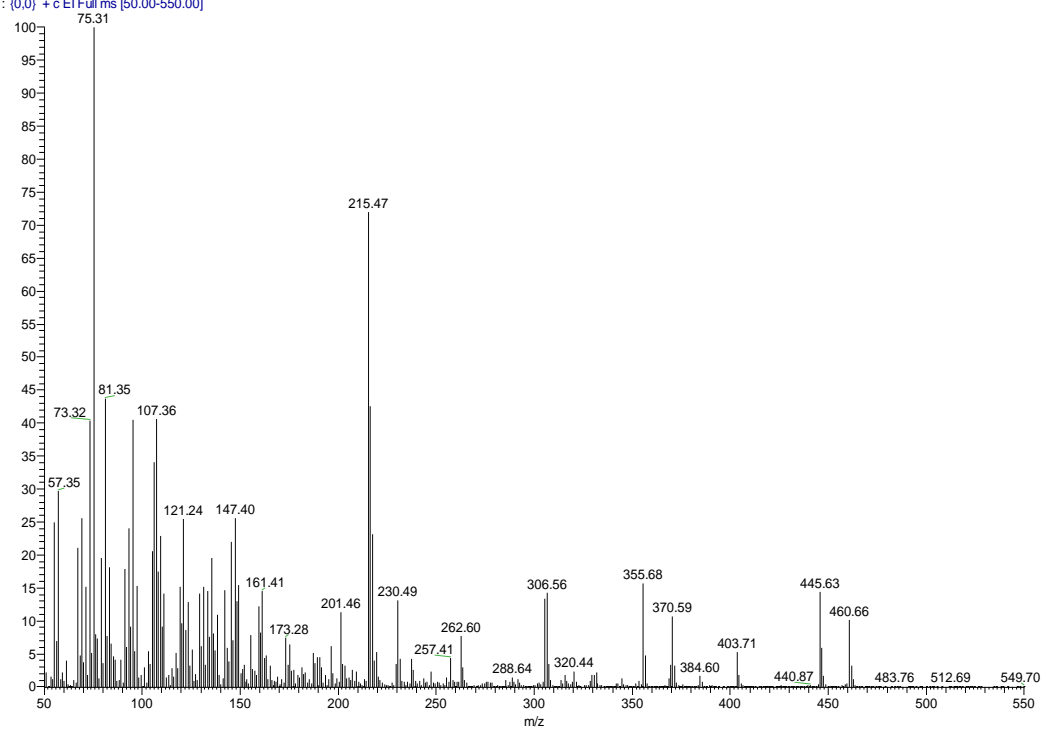


Figura 60. Espectro de massas do colestanol ($27\Delta^0$), TR: 31,85.

BG1_P1_SAPN_F301 #855 RT: 34.39 AV: 1 NL: 8.56E5
T: (0.0) + c EI Full ms [50.00-550.00]

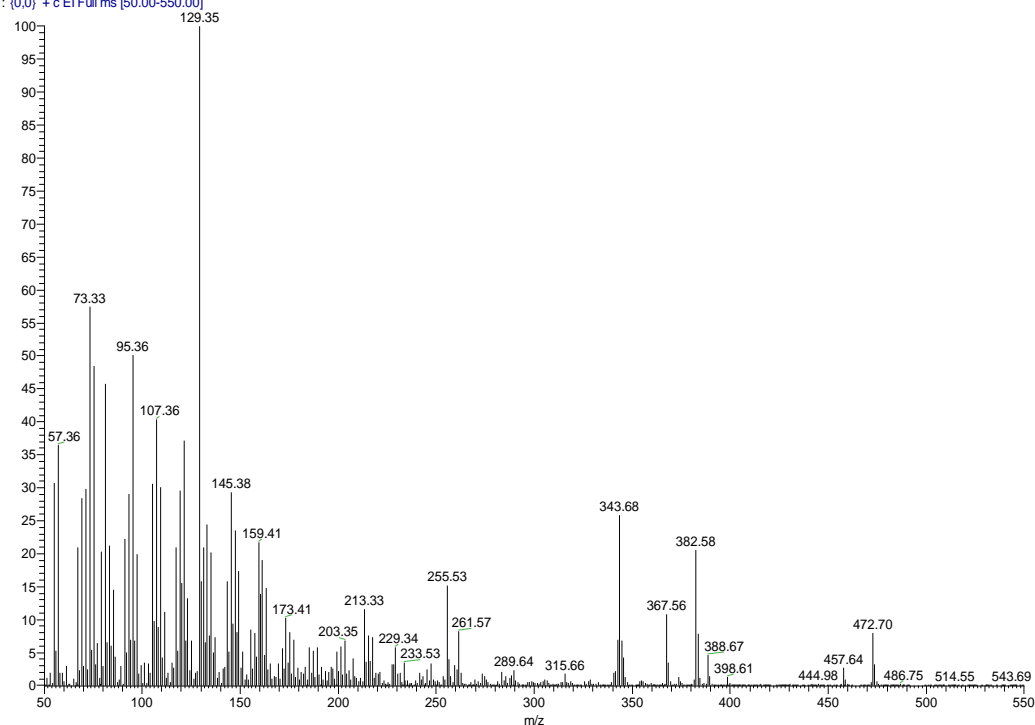


Figura 61. Espectro de massas do campesterol ($28\Delta^5$), TR: 34,39.

BG1_P1_SAPN_F301 #803 RT: 32.72 AV: 1 NL: 3.63E6
T: (0.0) + c EI Full ms [50.00-550.00]

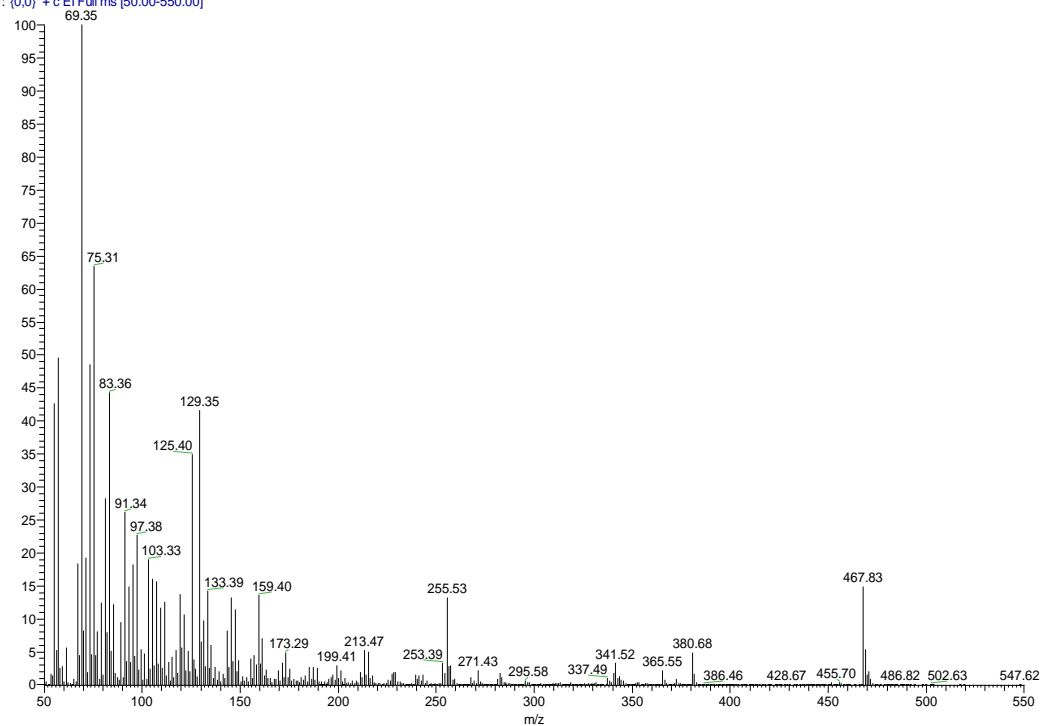


Figura 62. Espectro de massas do brassicasterol ($28\Delta^{5,22}$), TR: 32,72.

BG1_P1_SAPN_F301 #848 RT: 34.16 AV: 1 NL: 2.20E6
T: (0.0) + c EI Full ms [50.00-550.00]

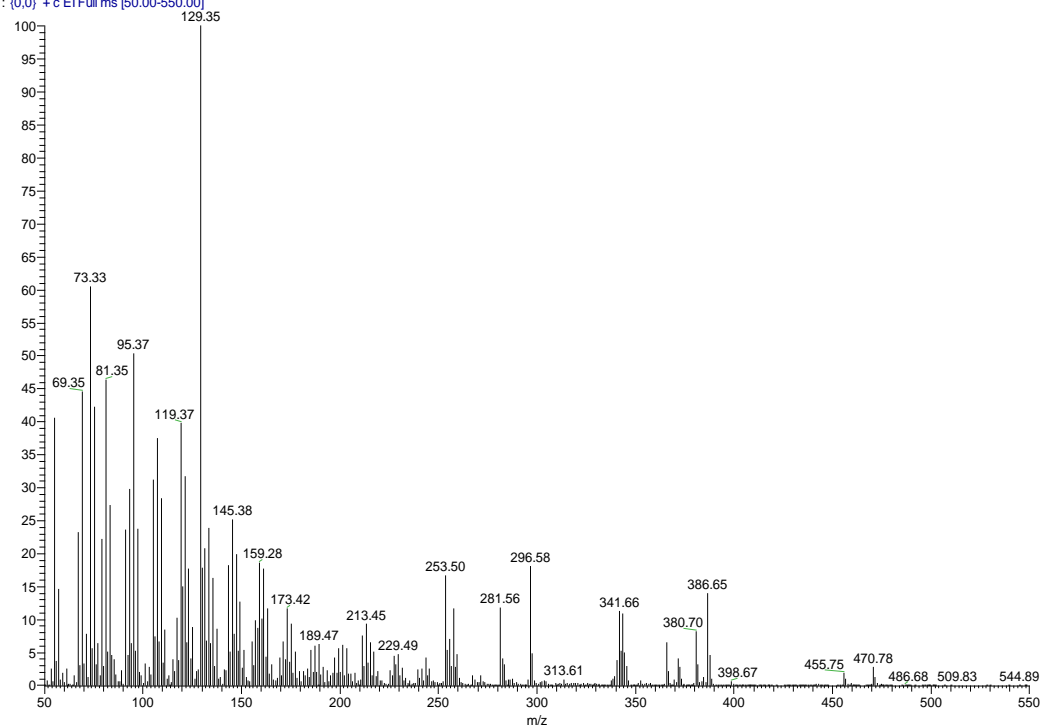


Figura 63. Espectro de massas do metilcolesterol ($28\Delta^{5,24(28)}$), TR: 34,16.

BG1_P1_SAPN_F301 #928 RT: 36.73 AV: 1 NL: 2.88E6
T: (0.0) + c EI Full ms [50.00-550.00]

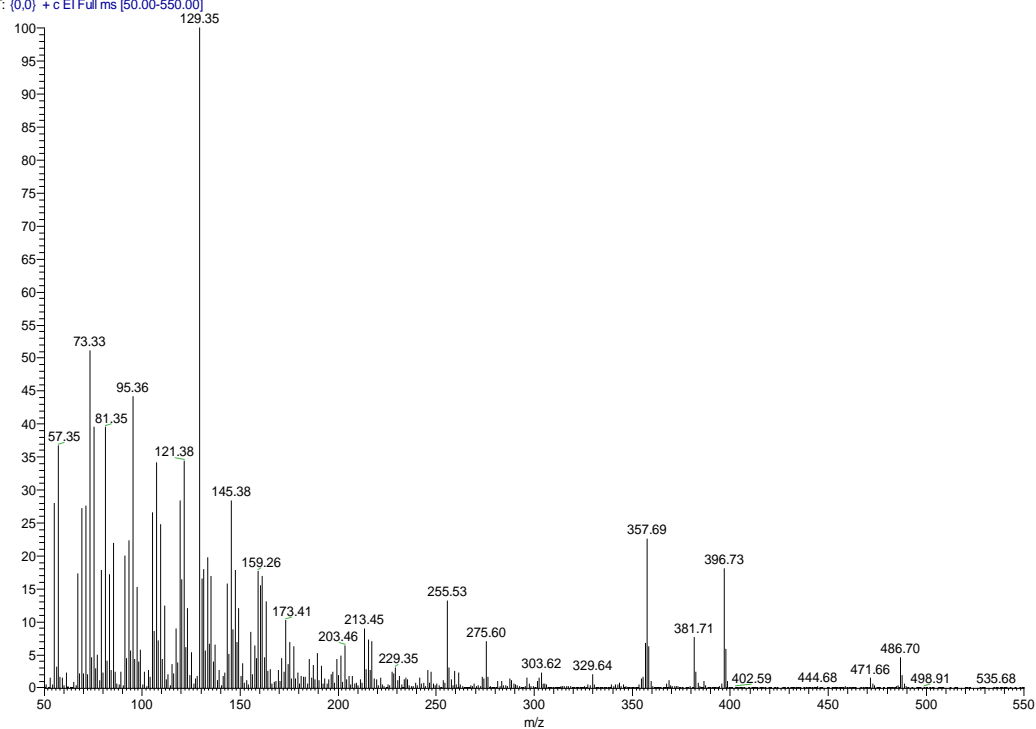


Figura 64. Espectro de massas do sitosterol ($29\Delta^5$), TR: 36,73.

BG1_P1_SAPN_F301 #877 RT: 35.09 AV: 1 NL: 1.28E6
T: (0.0) + c EI Full ms [50.00-550.00]

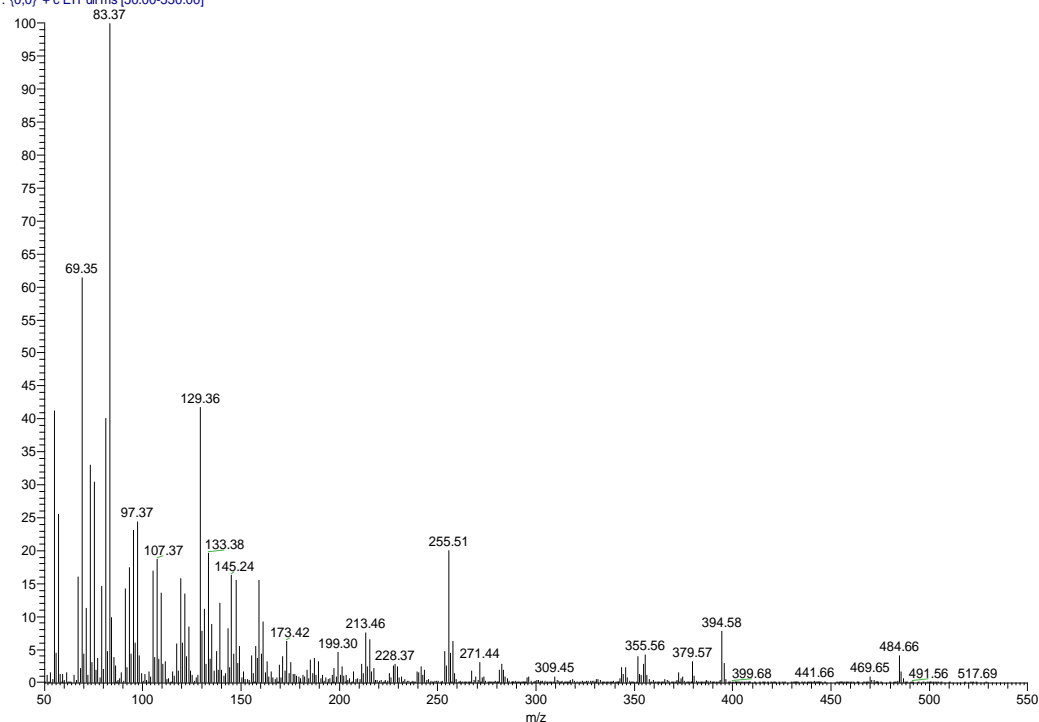


Figura 65. Espectro de massas do estigmasterol ($29\Delta^{5,22}$), TR: 35,09.

BG1_P1_SAPN_F301 #937 RT: 37.02 AV: 1 NL: 1.34E6
T: (0.0) + c EI Full ms [50.00-550.00]

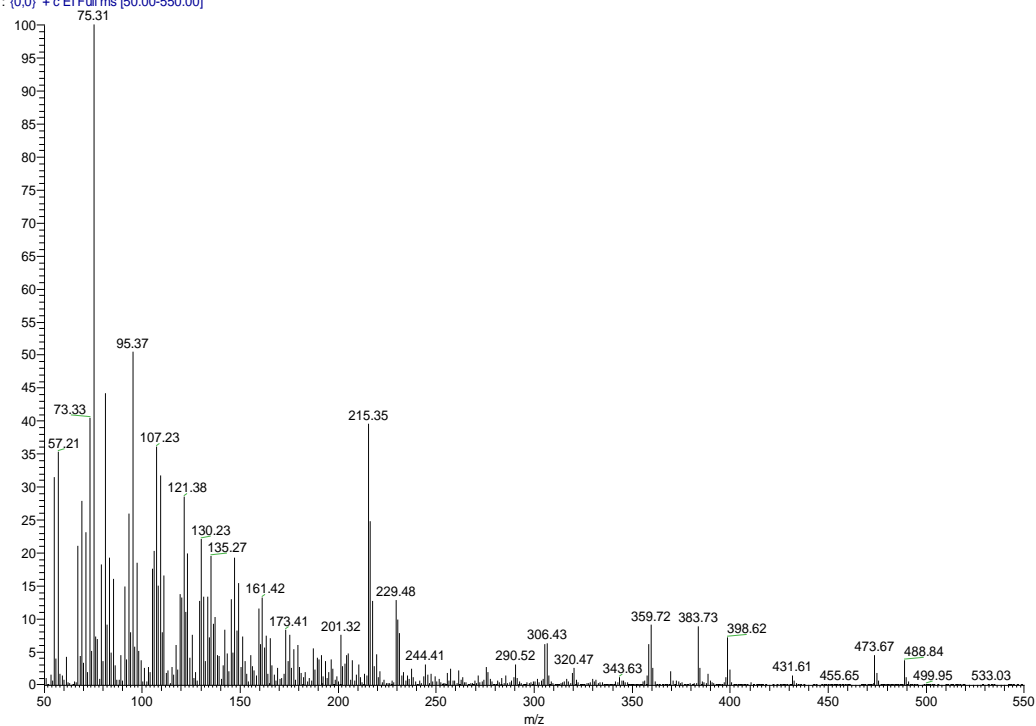


Figura 66. Espectro de massas do sitosterol ($29\Delta^0$), TR: 31,02.

BG1_P1_SAPN_F301 #946 RT: 37.30 AV: 1 NL: 1.36E6
T: (0,0) + c EI Full ms [50.00-550.00]

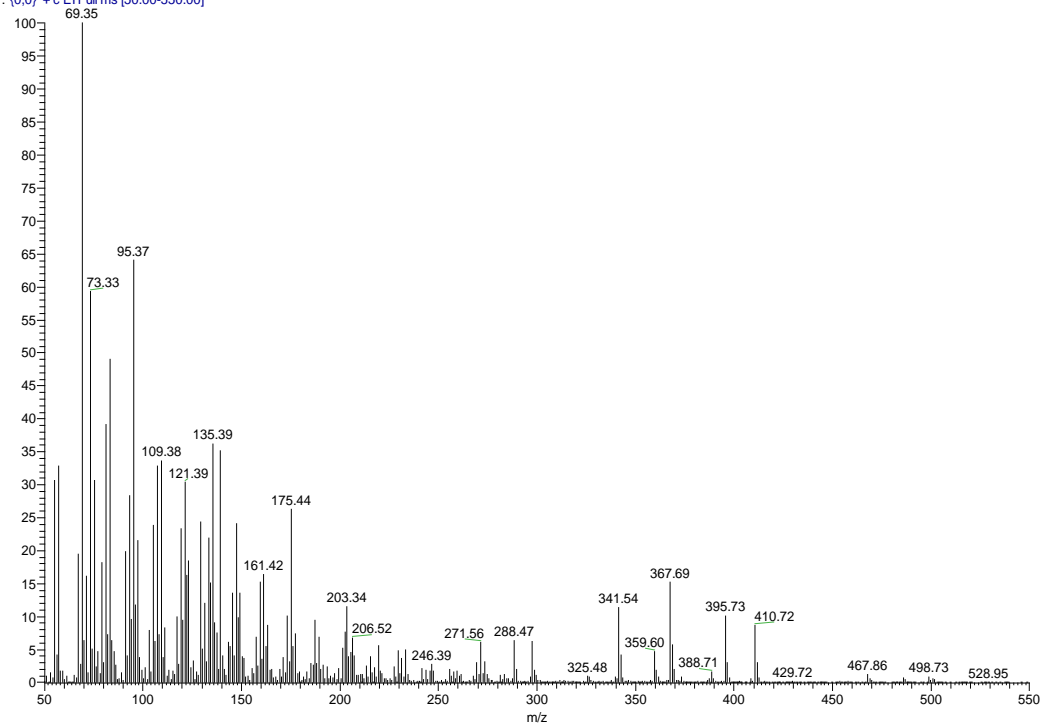


Figura 67. Espectro de massas do dinosterol (30 Δ^{22}), TR: 37,30.

P3_500_EST01 #739 RT: 30.67 AV: 1 NL: 1.11E5
T: (0,0) + c EI Full ms [50.00-550.00]

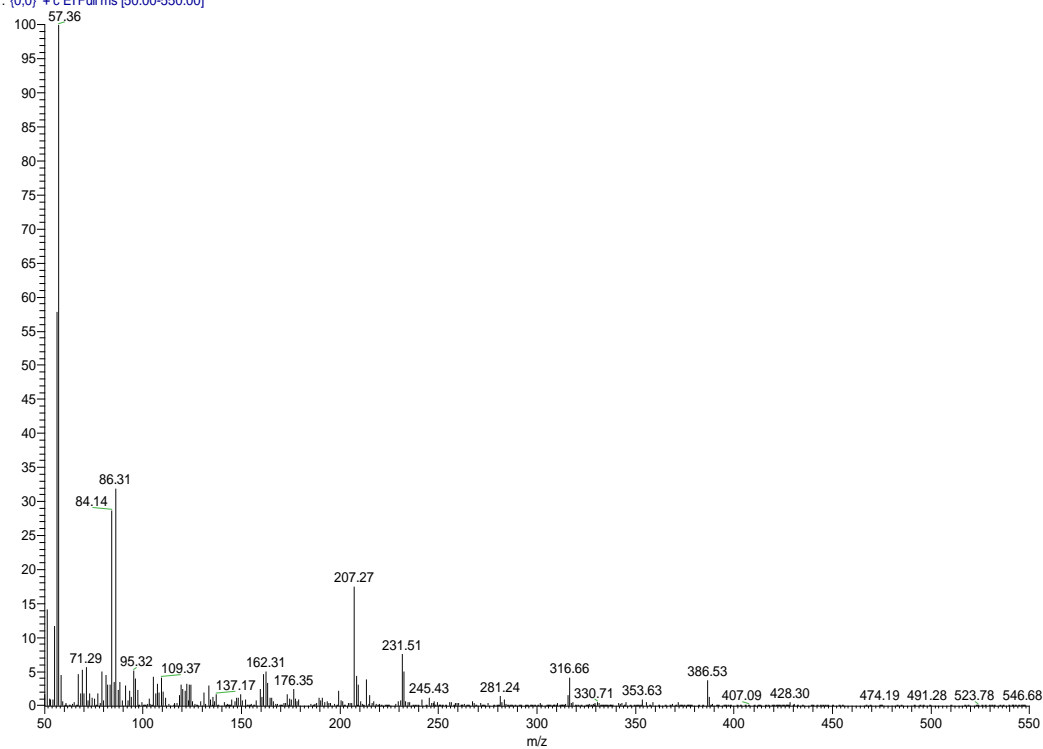


Figura 68. Espectro de massas do coprostanona, TR: 30,70.

9.5.

Espectros de massas dos padrões utilizados: sub-rogados e internos

BG_PUC_9 #181 RT: 12.77 AV: 1 NL: 1.25E7
T: [0,0] + c EI Full ms [50.00-550.00]

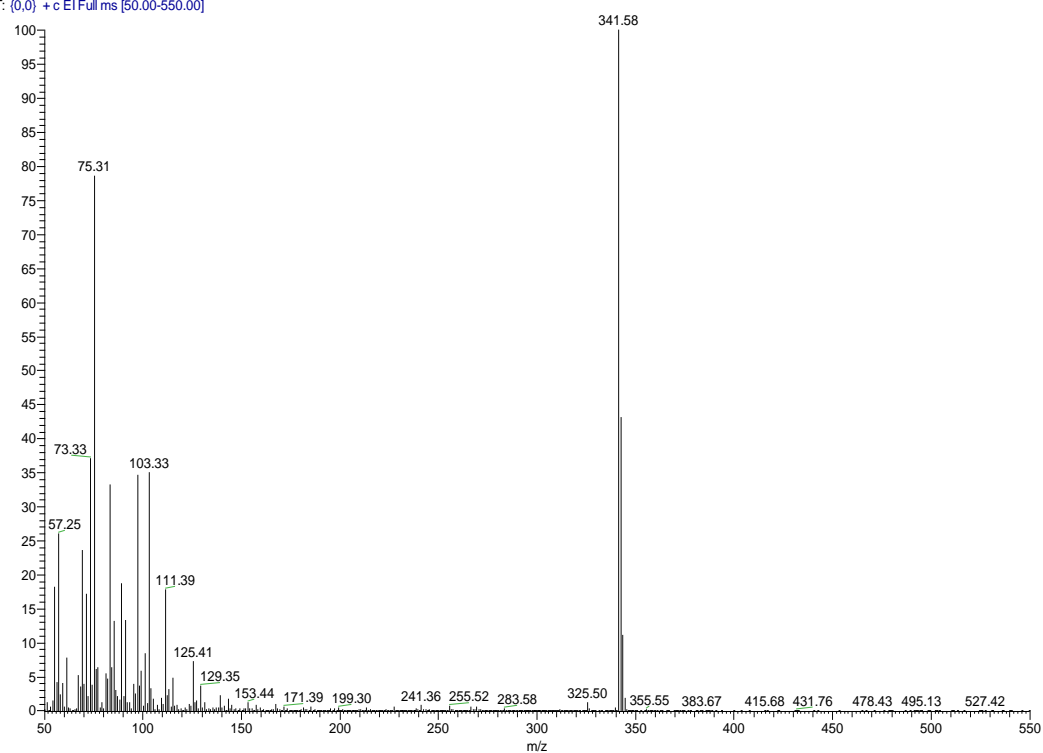


Figura 69. Espectro de massas do *n*-álcool C₁₉OH, TR: 12,77.

BG1_P1_SAPN_F301 #220 RT: 14.02 AV: 1 NL: 6.06E5
T: [0,0] + c EI Full ms [50.00-550.00]

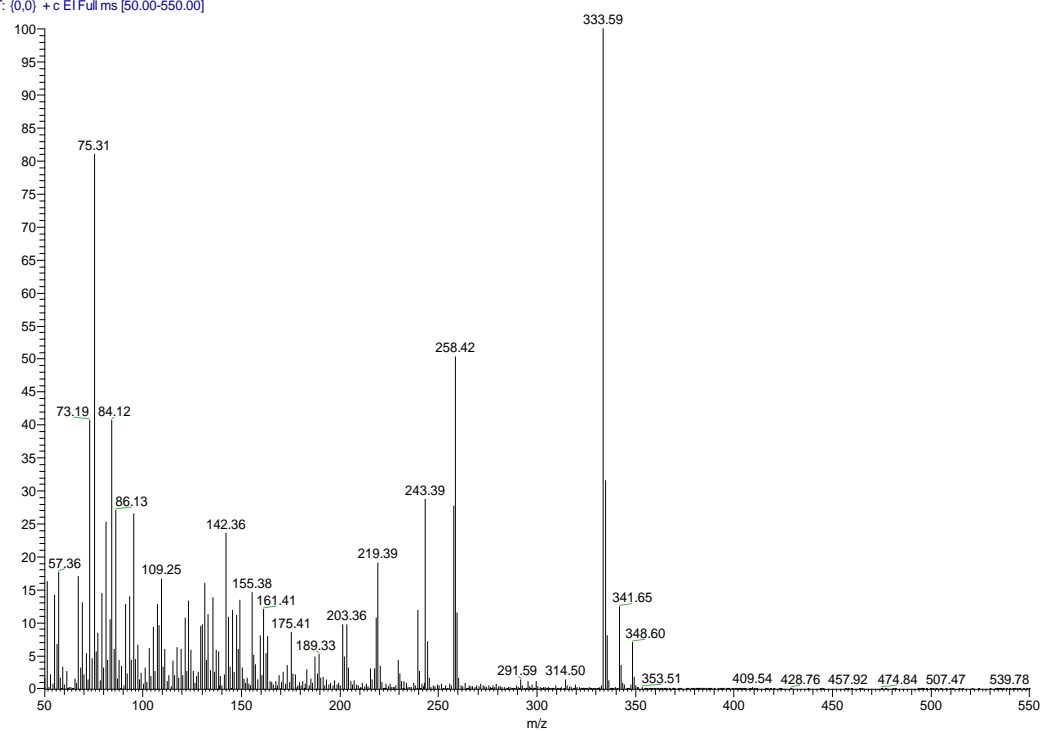


Figura 70. Espectro de massas do androstanol, TR: 14,02.

BG1_P4_SAPN_F301 #528 RT: 23.90 AV: 1 NL: 1.09E5
T: [0,0] + c EI Full ms [50.00-550.00]

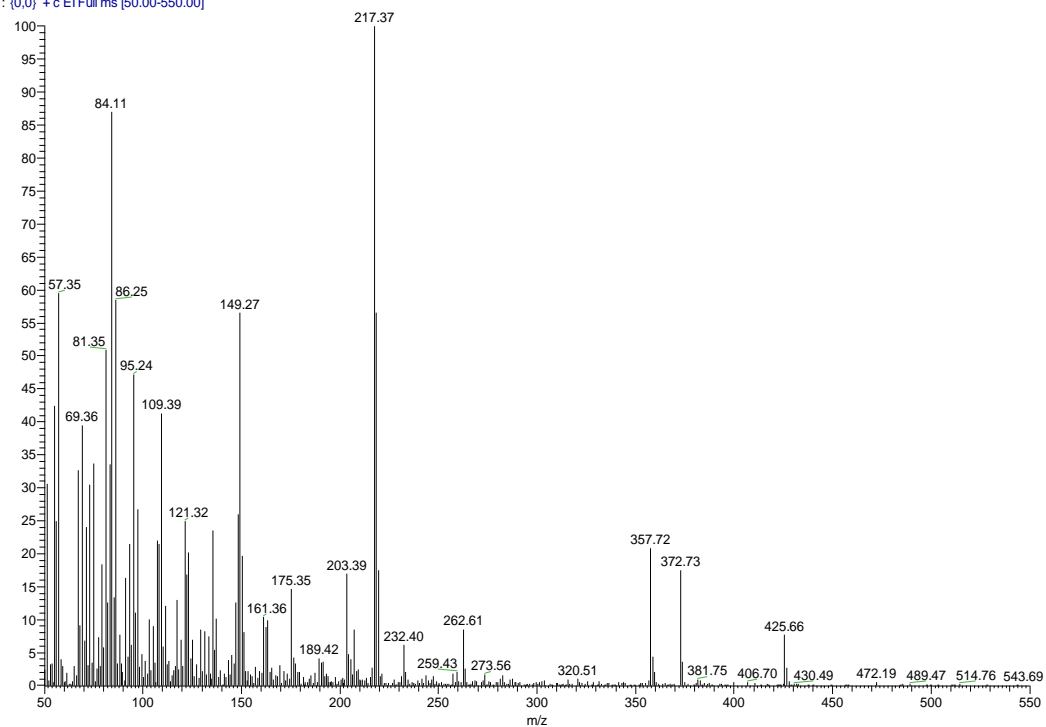


Figura 71. Espectro de massas do colestano, TR: 23,90.