

Artigo

Avaliação de Compostos Lipídicos em Ambiente Anóxico da Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina, Brasil

Bataglion, G. A.; Puhl, P. R.; Rau, M.; Damatto, S. R.; Madureira, L. A. S.*

Rev. Virtual Quim., 2012, 4 (4), 474-489. Data de publicação na Web: 17 de agosto de 2012

<http://www.uff.br/rvq>

Assessment of Lipid Compounds in Anoxic Environment from Conceição Lagoon, Santa Catarina Island, Brazil

Abstract: Geochemical biomarkers and the elemental composition were evaluated in order to determine the sources of organic matter (OM) in an anoxic environment region of Conceição Lagoon (SC). A sediment core (54 cm depth) was collected at a representative point of the anoxic region and analyzed, after fractionation and derivatization when necessary, by gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID) and mass spectrometry (GC-MS). Geochemical biomarkers such as hydrocarbons, alkanols and sterols were detected in the subsections along the core. The atomic C/N ratio associated with the distribution of homologs of each class of biomarkers allowed us to infer that the extractable sedimentary OM is derived from several sources, such as terrestrial plants, bacterial debris and algae. Based on the hierarchical analysis the effect of the process of eutrophication and changing sources of OM in the various depth intervals of the core were evaluated. The results obtained by means of geochronological timing with the radionuclide ^{210}Pb confirmed that the major proportion of autochthonous biomarkers at greater depths is related to higher productivity that the environment presented in the past rather than high sedimentation/preservation rate. The results of this study are consistent with the redox conditions and the physico-chemical parameters obtained during the collection time. The predominant isoprenoid pristane relative to phytane as well as the atomic C/S ratio values < 2.8 along the core are indicative of anoxic conditions.

Keywords: Biomarkers; anoxia; sediment core.

Resumo

Biomarcadores geoquímicos e composição elementar foram avaliados em amostras de sedimentos para determinar as fontes de matéria orgânica (MO) em um ambiente anóxico da Lagoa da Conceição, em Santa Catarina. Um testemunho sedimentar (54 cm) foi coletado no ponto representativo da região anóxica e analisado, após o fracionamento e derivatização quando necessário, por cromatografia a gás com detector por ionização em chama (CG-DIC) e espectrometria de massas (CG-EM). Biomarcadores geoquímicos como hidrocarbonetos, alcoóis e esteróis foram detectados nas frações ao longo do testemunho. A razão atômica C/N associada à distribuição dos homólogos para cada classe de biomarcadores permitiu inferir que a MO sedimentar extraível com solventes é proveniente de plantas terrestres, bactérias e, principalmente, algas. A partir da análise de agrupamento hierárquico, foi possível agrupar as frações do perfil sedimentar quanto ao efeito do processo de eutrofização e a mudança das fontes de MO nos diversos intervalos de profundidade do testemunho. Os resultados obtidos por meio da datação geocronológica com o radionuclídeo ^{210}Pb confirmaram que a maior proporção de biomarcadores autóctones em profundidades maiores está relacionada com a maior produtividade que o ambiente apresentou no passado e não com a maior taxa de sedimentação/preservação. Ainda, os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com a condição redox e com os parâmetros físico-químicos determinados no período de coleta. A predominância do isoprenoide fitano em relação ao pristano, assim como os valores da razão atômica C/S menores que 2,8 ao longo do testemunho são indicativos das condições redutoras no local.

Palavras-chave: Biomarcadores; anoxia; testemunho sedimentar.

* Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, LQAG- Laboratório de Química Ambiental e Geoquímica Orgânica, CEP: 88040-900, Florianópolis-SC, Brasil.

✉ luiz.madureira@ufsc.br

Avaliação de Compostos Lipídicos em Ambiente Anóxico da Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina, Brasil

Giovana A. Bataglion,^a Patricia Puhl,^a Martinho Rau,^a Sandra Regina Damatto,^b Luiz Augusto dos S. Madureira^a

^aUniversidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, LQAG- Laboratório de Química Ambiental e Geoquímica Orgânica, CEP: 88040-900, Florianópolis-SC, Brasil.

^bLaboratório de Radiometria Ambiental, Gerência de Metrologia das Radiações – CMR. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, SP, Brasil.

* luiz.madureira@ufsc.br

Recebido em 5 de fevereiro de 2012. Aceito para publicação em 8 de agosto de 2012

1. Introdução
2. Materiais e Métodos
 - 2.1. Amostragem
 - 2.2. Análise elementar
 - 2.3. Análise de lipídios
 - 2.4. Equipamentos
3. Resultados e Discussão
4. Conclusões

1. Introdução

As lagoas costeiras ocupam uma área considerável, com aproximadamente 13% da zona litorânea dos continentes.¹ As lagoas são ecossistemas localizados na interface oceano/continente, com fluxo bidirecional de água entre esses compartimentos, e que apresentam, em geral, elevada produtividade biológica devido ao aporte de nutrientes pelos rios. No entanto, por serem regiões semi-fechadas, as lagoas costeiras acumulam elevadas quantidades de matéria orgânica e nutrientes, expostas aos efeitos antropogênicos e podendo transformar-se em um deserto biológico.² A Lagoa da Conceição é uma lagoa costeira que se encontra localizada na parte centro leste da Ilha de Santa Catarina, na região sul do Brasil. Essa laguna possui área de 19,2 km² e se distribui em três subsistemas: sul, central e norte. Apresenta forma alongada e irregular recortada por dunas e

morros.³

O subsistema central compreende a maior parte da laguna, onde também são encontradas as maiores profundidades (8 m). Esse subsistema comunica-se com Oceano Atlântico através do canal da Barra da Lagoa que, até a década de 70, abria a cada seis meses (dependendo da maré e da dinâmica sedimentar do ambiente). A abertura permanente do canal pela Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC) em 1982 tem permitido a livre e constante circulação de água e embarcações de pesca entre a lagoa e a praia durante todo o ano. Nesse ambiente, ocorrem constantes alterações de salinidade e conseqüentemente mudanças das espécies predominantes (fauna salobra e marinha).⁴

Uma característica importante da Lagoa da Conceição, principalmente do subsistema central, são os baixos níveis de oxigênio dissolvido nas camadas

de água mais profundas (hipolímnio) que, em determinados períodos do ano, ocasiona eventos anóxicos.⁵ Esses eventos estão relacionados com a estratificação salina da coluna d'água do subsistema central.⁶ De modo geral, a ausência de oxigênio dissolvido no ambiente aquático pode ser associada à estratificação vertical, resultante da diferença de densidade das camadas de água em relação à salinidade, assim como, ao processo de eutrofização.⁷

Vários trabalhos já foram realizados na Lagoa da Conceição para compreender os aspectos relacionados com eventos de anoxia e de eutrofização.^{8,9} Entretanto, poucos são os trabalhos encontrados que abordam a caracterização da matéria orgânica sedimentar dessa laguna. O estudo realizado por Silva *et al.* demonstrou a utilização da razão atômica C/N, do IPC (Índice Preferencial de Carbono) e de biomarcadores para a avaliação das fontes de matéria orgânica em amostras de sedimentos da Lagoa da Conceição (SC).¹⁰ As amostras sedimentares utilizadas no trabalho citado foram coletadas em pontos não representativos da região anóxica do ambiente de estudo. Embora o subsistema central da Lagoa da Conceição apresente forte tendência à deterioração devido aos processos de anoxia e eutrofização, não há estudos relacionados à matéria orgânica em amostras de sedimentos dessa região específica.

Anoxia, eutrofização e processos relacionados à produtividade aquática podem acarretar mudanças no ciclo geoquímico de um corpo aquoso.⁹ As alterações que esses fenômenos causam na composição da matéria orgânica são, comumente, avaliadas por meio de compostos biomarcadores.¹¹ Por definição, biomarcadores são compostos que têm a característica de se manter preservado após o processo diagenético e que apresentam a estrutura química ligada intrinsecamente ao precursor biológico. Outros termos como fósseis químicos, marcadores moleculares ou indicadores orgânicos são utilizados no mesmo sentido.¹² Lipídios são compostos orgânicos amplamente utilizados como biomarcadores geoquímicos para a caracterização da natureza e distribuição da MO em sistemas aquáticos devido a sua especificidade e maior resistência à degradação bacteriana em relação a outras classes de compostos.¹³⁻¹⁶

O objetivo principal deste trabalho é analisar

biomarcadores geoquímicos, tais como hidrocarbonetos, alcoóis e esteróis, presentes em um testemunho sedimentar de um local anóxico da Lagoa da Conceição, e correlacionar os resultados com os fenômenos de anoxia e eutrofização que ocorrem nesse ambiente.

2. Materiais e Métodos

2.1. Amostragem

O local escolhido para a coleta foi um ponto do subsistema central da laguna (27°36'048" S e 48°27'371" W) que é representativo da região onde ocorre anoxia (**Figura 1**). A localização do ponto de amostragem foi obtida a partir de GPS (*Global Positioning System*).

O testemunho sedimentar foi coletado utilizando-se um tubo de PVC, previamente lavado com solução Extran 5% e, em seguida, com água deionizada por três vezes. Após a coleta, o perfil sedimentar (aproximadamente 54 cm) foi mantido no congelador até o fracionamento. O testemunho foi seccionado a cada 3 cm e as porções resultantes liofilizadas em liofilizador Edwards F105 até atingir massa constante. Durante a coleta, os parâmetros físico-químicos (salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido e condutividade) foram medidos *in situ* ao longo da coluna d'água (aprox. 5 m) com auxílio de sensor DO 85 (YSI, Yellow Springs, OH, USA).

2.2. Análise elementar

Aproximadamente 0,5 g de cada porção liofilizada foi descarboxada com 1 mL de solução HCl 0,1 mol L⁻¹. As amostras foram mantidas a 60°C para eliminação da água. O processo foi repetido com água deionizada para retirada do excesso de HCl e, posteriormente, enviada para a Central de Análises do Departamento de Química (UFSC) para análise de CHNS através do analisador elementar Carlo Erba EA 1110.

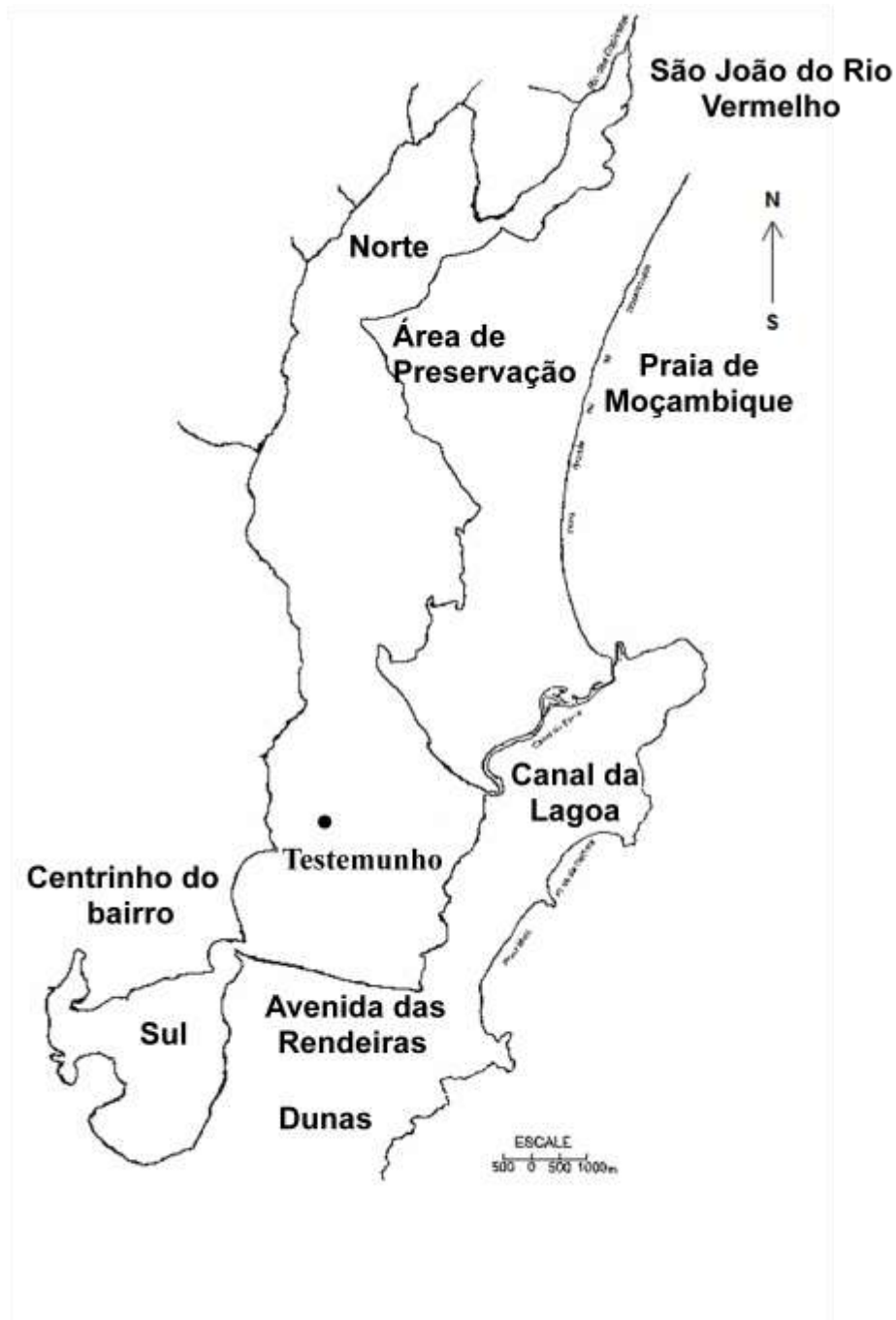


Figura 1. Mapa da Lagoa da Conceição, no qual pode ser visualizado o ponto de amostragem do testemunho

2.3. Análise de lipídios

Os lipídios livres foram extraídos a partir de 5 g de sedimento liofilizado. Em um tubo de vidro para extração foi adicionado o sedimento e 1 g de cobre ativado para retenção de possível enxofre elementar presente na amostra. A extração foi realizada em triplicata com 15 mL de diclorometano e metanol (2:1, v:v) e o extrato combinado. O extrato foi rotaevaporado até aproximadamente 2 mL e, posteriormente, submetido ao fluxo de nitrogênio para retirada do solvente restante.

Os compostos orgânicos extraídos foram fracionados por cromatografia em coluna. Este fracionamento foi realizado em coluna de vidro (capacidade para 50 mL) preenchida com 5 g de sílica gel, 1 g de alumina e 1 g de cobre ativado. A sílica gel e alumina foram previamente desativadas com 5 % (m/m) de água deionizada. O extrato lipídico foi fracionado em três frações conforme o incremento da polaridade dos compostos.

A fração 1 (F1) foi eluída com 40 mL de hexano correspondendo aos hidrocarbonetos saturados. A fração 2 (F2), correspondente ao hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e demais compostos

neutros insaturados, foi eluída com 30 mL de hexano e diclorometano (1:1, v:v). Nenhum HPA foi detectado acima do limite de quantificação de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ usado no método. Na fração 3 (F3) foram eluídos os alcoóis e esteróis utilizando 30 mL de acetato de etila e metanol (2:1, v:v). Os compostos da F3 foram silanizados com BSTFA (bis-(trimetilsilil) trifluoroacetamida) antes da análise cromatográfica. Para avaliar a eficiência da extração e separação das frações F1 e F2, foram utilizados como *surrogates* o padrão de hidrocarboneto deuterado $d\text{-C}_{16}$ e o composto p -terfenil- d_{14} , respectivamente. Como padrão interno cromatográfico foi utilizado o $d\text{-C}_{30}$ e o α -colestano para as frações F1 e F3, respectivamente.

Posteriormente, o volume de cada fração foi completado a $500 \mu\text{L}$ (hexano) e os compostos analisados por cromatografia a gás com detector por ionização em chama (CG-DIC) ou por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

Os compostos presentes na F1 foram identificados e quantificados por CG-DIC. A identificação foi realizada com base no tempo de retenção de padrões e a quantificação utilizando $d\text{-C}_{30}$ como padrão interno cromatográfico. Os alcoóis e esteróis silanizados foram analisados por CG-EM. Os alcoóis foram identificados com base no perfil de fragmentação observando-se o íon m/z 97 e os esteróis foram identificados através do tempo de retenção de padrões e/ou por meio da comparação do espectro de massas obtido com o espectro

fornecido pela biblioteca NIST 2008 e literatura.

2.4. Equipamentos

As análises cromatográficas dos alcanos (F1) foram realizadas em CG-DIC da Shimadzu modelo 2014, utilizando o *software GC solution* para aquisição e análise dos dados. A identificação dos alcoóis e esteróis (F3) foi realizada no cromatógrafo a gás TraceGC Ultra da Thermo Finnigan acoplado ao espectrômetro de massas Polaris Q (Thermo Finnigan) utilizando o *software Xcalibur* para aquisição e análise dos dados. Em ambos os casos, a coluna capilar utilizada foi DB-5 de $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm d.i.} \times 0,25 \mu\text{m}$ espessura de filme. Programação de temperatura: temperatura inicial ($60^\circ\text{C} - 6$ minutos), rampa 4°C min^{-1} , temperatura final ($300^\circ\text{C} - 10$ minutos). A injeção da amostra foi realizada manualmente no modo *splitless* ($1 \mu\text{L}$).

3. Resultados e Discussão

Para a caracterização do ambiente de estudo foram avaliados os parâmetros físico-químicos ao longo da coluna d'água no mesmo ponto de amostragem do sedimento. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos avaliados na coluna d'água do subsistema central da Lagoa da Conceição

Profundidade	Salinidade	Temperatura	OD ^a (mg L^{-1})	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
0,0	18,6	18,0	8,54	29,9
0,5	18,7	18,0	8,65	30,1
1,0	19,0	18,2	8,42	30,6
1,5	20,7	19,0	8,10	33,6
2,0	25,7	20,0	6,37	41,6
2,5	30,4	21,0	3,67	46,9
3,0	31,2	21,1	3,34	47,9
3,5	31,8	21,0	2,60	48,7
4,0	32,7	21,1	0,50	50,0
4,5	33,1	21,2	0,00	50,5
5,0	33,3	20,8	0,00	50,8
5,2	33,5	20,8	0,00	50,9

^a OD – Oxigênio dissolvido

A temperatura apresentou um pequeno acréscimo conforme a profundidade, variando de $18,0^\circ\text{C}$ na superfície d'água até $20,8^\circ\text{C}$ no fundo da laguna (aprox. 5,0 m). A estratificação mais notável foi

observada para a salinidade (e condutividade), ocorrendo variações mais acentuadas entre 1,5 e 2,5 metros. O ambiente apresentou maior salinidade no fundo da coluna d'água ($33,5\%$ e $50,9 \mu\text{S cm}^{-1}$ de

condutividade) em relação à superfície (18,6‰ e 29,9 $\mu\text{S cm}^{-1}$ de condutividade). Essa estratificação salina observada, segundo estudos anteriores, está relacionada com a ocorrência de eventos anóxicos no subsistema central da Lagoa da Conceição.⁵ Os valores para oxigênio dissolvido confirmam a condição de anoxia próximo ao fundo da laguna. A superfície d'água apresentou 8,54 mg L^{-1} de oxigênio dissolvido, valor que diminui acentuadamente entre 1,5 e 2,5 metros, chegando à condição de anoxia a partir de 4,0 m.

Em relação à caracterização da matéria orgânica sedimentar, foram avaliadas razões baseadas na análise elementar. Estas razões são comumente utilizadas em geoquímica orgânica para diagnosticar a origem da matéria orgânica sedimentar, assim como para avaliar a condição redox do ambiente de sedimentação. Os resultados obtidos por meio da análise de CHNS, assim como as razões atômicas C/N, H/C e C/S estão apresentados na **Figura 2** (a e b).

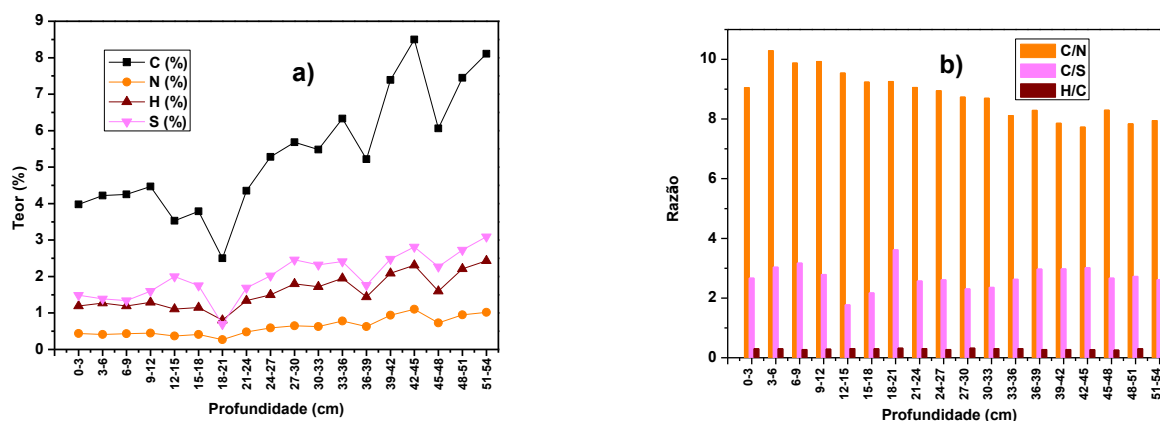


Figura 2. a) Resultados das análises elementares de CHNS e b) razões elementares para o testemunho coletado na Lagoa da Conceição

As concentrações de CHNS variaram de modo semelhante ao longo do perfil, sendo os menores valores obtidos para o intervalo de profundidade entre 18-21 cm e os maiores para 42-45 cm. Os valores de carbono orgânico total (COT) variaram de 25,0 a 81,1 mg g^{-1} . Valores semelhantes, variando de 18,0 a 61,0 mg g^{-1} , foram encontrados para COT em amostras de um testemunho proveniente de Bunnefjord (Noruega), um ambiente permanentemente anóxico, semelhante ao da Lagoa da Conceição.¹⁷ Um estudo sobre a variação da concentração de COT para ambientes que diferem na produtividade primária relata valores como 17,48 e 25,36 mg g^{-1} para locais eutróficos da parte nordeste do Oceano Atlântico.¹⁸ Desta forma, o aporte e/ou a preservação de matéria orgânica na Lagoa da Conceição deve ser maior que aquele apresentado pelo ambiente eutrófico relatado, visto que as concentrações obtidas para COT são, para a maioria dos intervalos de profundidade, maiores que 25,36 mg g^{-1} .

A razão atômica C/N é amplamente utilizada para distinguir a origem da matéria orgânica sedimentar (proveniente de organismos marinhos/terrestres).¹⁹ Valores em torno de 6 são normalmente encontrados

para a biomassa fito e zooplânctônica. Entretanto, resultados muito maiores, acima de 20, são encontrados para plantas terrestres.²⁰ Ao longo do testemunho sedimentar analisado neste trabalho, foram encontrados valores entre 7,7 e 10,3, indicando o aporte de matéria orgânica proveniente de plantas superiores, bactérias e, principalmente, algas. Esses valores são semelhantes aos encontrados no estudo anterior para amostras de sedimentos de superfície dessa mesma laguna.¹⁰ Silva e Madureira relataram valores para a razão C/N entre 22,1 e 26,4 em amostras de folhas da vegetação de mangue e entre 7,2 e 10,4 para sedimentos de manguezal. Os autores consideraram que no sedimento havia o aporte misto de MO proveniente de folhas e de organismos aquáticos.²¹

A razão atômica H/C avalia o teor de insaturação da matéria orgânica. Plantas superiores possuem alto conteúdo de lignina e carboidratos, por isso, apresentam maior teor de compostos insaturados que resultam em valores entre 1,3 e 1,5 para H/C, enquanto que, derivados de plâncton, com grande quantidade de lipídios e proteínas, apresentam valores entre 1,7 e 1,9.²² Ao longo do testemunho sedimentar analisado neste trabalho, a razão H/C

variou entre 0,26 e 0,31, indicando o alto teor de núcleos aromáticos e/ou moléculas poliinsaturadas no testemunho analisado. Resultado semelhante foi observado para a Lagoa do Peri, localizada na Ilha de Santa Catarina, onde a razão H/C apresentou valores entre 0,15-0,19.²²

A condição redox do ambiente de sedimentação foi avaliada por meio da razão atômica C/S, em que valores menores do que 2,8 são característicos de locais com condições redutoras.²³ Neste trabalho, a razão C/S variou entre 1,8 e 3,6, sendo que a maioria dos intervalos de profundidade apresentou valores menores que 2,8, indicando a predominância de condições redutoras na interface água-sedimento do ambiente de estudo. Esses resultados são coerentes, pois em condições anóxicas, bactérias redutoras de sulfato transformam SO_4^{2-} em S^{2-} .²⁴ A presença de sulfeto pode ser evidenciada pelo forte odor característico verificado no momento do fracionamento do testemunho. De acordo com Fontes et al., bactérias sulfato-redutoras contribuem com

1,2% da densidade bacteriana total do subsistema central da Lagoa da Conceição e, ainda, sua biomassa contribui com porcentagens muito maiores (12,2%) devido a seu grande biovolume.²⁵ Estes resultados indicam que essas bactérias contribuem significativamente para a condição redutora observada.

Informações complementares à análise elementar, sobre a contribuição de diferentes fontes da matéria orgânica, foram obtidas pela análise de biomarcadores geoquímicos. Neste trabalho, a determinação dos lipídios livres compreende a discussão sobre os biomarcadores como hidrocarbonetos, alcoóis e esteróis. Os hidrocarbonetos alifáticos presentes na F1 fazem parte da série dos *n*-alcanos e alcanos ramificados, tais como o pristano e o fitano. As análises cromatográficas dos hidrocarbonetos apresentaram, para a maioria das amostras, o perfil cromatográfico ilustrado na **Figura 3**.

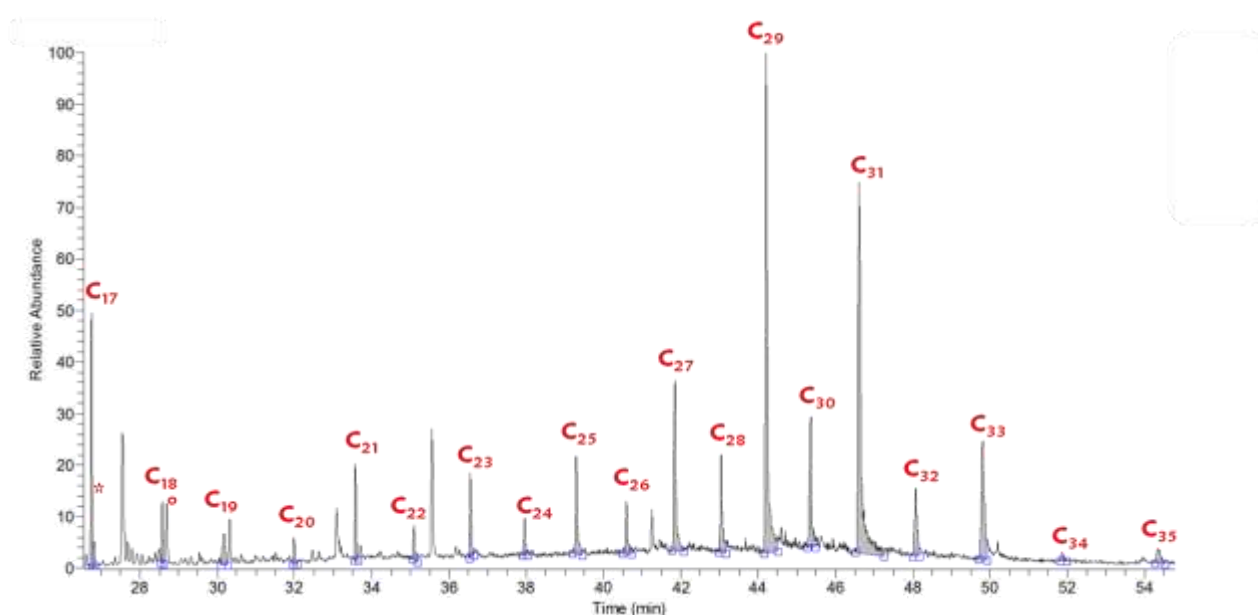


Figura 3. Cromatograma representativo da série de *n*-alcanos presentes na fração F1 (intervalo de profundidade: 33-36 cm). C_n indica o número de átomos de carbono dos *n*-alcanos. Os símbolos * e ° indicam a localização dos alcanos ramificados pristano e fitano, respectivamente

Ao longo de todo o testemunho, a distribuição dos alcanos lineares apresentou predominância de compostos com número ímpar de átomos de carbono, principalmente C_{27} , C_{29} e C_{31} . Esses compostos são considerados biomarcadores de matéria orgânica de origem terrestre, uma vez que são constituintes de ceras epicuticulares de plantas superiores.^{26,27} Essa predominância pode ser associada às vegetações dos tipos gramíneas (*Spartina densiflora* e *Spartina*

loisleur), juncos e mangues (*Avicennia schaueriana* e *Laguncularia racemosa*) que constituem a vegetação em torno da Lagoa da Conceição.⁴

A presença de *n*- C_{17} , em menor contribuição, evidencia o aporte proveniente de fontes aquáticas como bactérias e, principalmente, algas. O perfil de distribuição da série de *n*-alcanos encontrado neste estudo é semelhante ao descrito para amostras de

sedimentos não contaminados do sistema estuarino de Laguna, no sul do estado de Santa Catarina.²³

A quantificação dos *n*-alcanos e dos isoprenoides pristano e fitano foi realizada por meio de curvas analíticas obtidas para todos esses hidrocarbonetos, cujos coeficientes de correlação foram iguais ou

superiores a 0,998. A variação das concentrações de *n*-alcanos totais, C₁₇-C₁₉ (característico de aporte aquático) e C₂₇-C₃₁ (característico de aporte terrestre) em relação à profundidade do testemunho está representada na Figura 4.

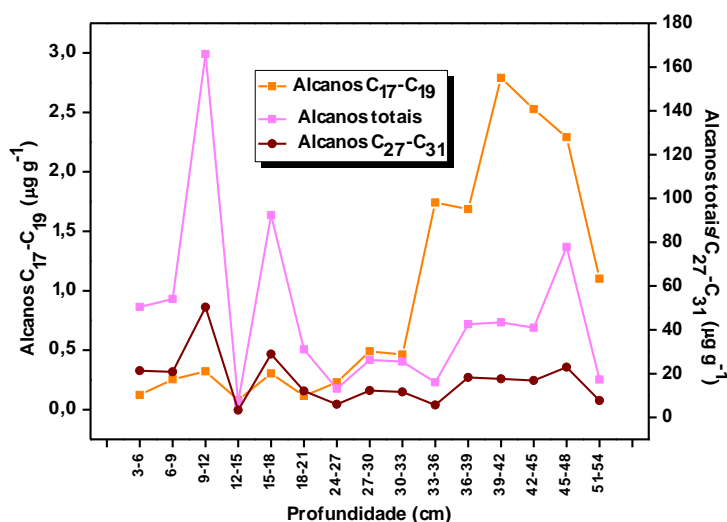


Figura 4. Variação da concentração de *n*-alcanos totais, C₁₇-C₁₉ e C₂₇-C₃₁ em relação à profundidade ao longo do perfil sedimentar

As concentrações de *n*-alcanos totais apresentaram variações com a profundidade, sendo os valores 165,3 e 7,13 µg g⁻¹ encontrados para os intervalos de profundidades 9-12 e 12-15 cm, respectivamente. Os *n*-alcanos C₂₇-C₃₁ apresentaram perfil de variação semelhante (*r* Spearman=0,98) aos alcanos totais e predominância sobre C₁₇-C₁₉ para todos os intervalos de profundidade. Entretanto, a contribuição de *n*-alcanos C₁₇-C₁₉ apresentou aumento pronunciado nos intervalos de profundidade abaixo de 33 cm. O aumento da concentração de hidrocarbonetos autóctones a partir dessa profundidade pode estar relacionado a maior produtividade fitoplanctônica do ambiente e/ou à maior preservação do material orgânico no período de sedimentação. Essa interpretação também pode ser verificada a partir dos valores da razão terrestre-aquático (RTA_{ALC}), os quais foram maiores que a unidade para todos os intervalos de profundidade, demonstrando a predominância do aporte alóctone sobre o autóctone. No entanto, observou-se uma pequena redução no valor dessa razão com a profundidade, sendo consequência do aumento das concentrações de *n*-C₁₇ e *n*-C₁₉. Ressalta-se ainda que apesar da predominância dos *n*-alcanos ímpares C₂₇, C₂₉ e C₃₁, as amostras apresentaram proporções significativas de *n*-alcanos pares como C₂₄, C₂₆ e C₂₈, incomum em amostras não contaminadas por

petróleo. Além disso, esses compostos colaboraram para a obtenção de valores do Índice Preferencial de Carbono (IPC) pouco maiores que a unidade, de 1,25 a 3,25. Os valores próximos a 3,0 refletem a predominância de alcanos de origem biogênica/terrestre sobre os de origem antropogênica (ou petróleo). Por outro lado, os valores de IPC próximos à unidade são, normalmente, encontrados em amostras de sedimentos contaminados por petróleo. Entretanto, esses valores baixos para IPC podem refletir o aporte biogênico quando estão associados às atividades de microrganismos como bactérias e, também, à matéria orgânica reciclada.^{27,28} Outros trabalhos comentam que esses alcanos podem ser provenientes de algas ou também da degradação de seus detritos. Nesse contexto, Volkman *et al.* têm relatado a ausência da predominância de hidrocarbonetos com números ímpares de átomos de carbono em sedimentos diatomáceos e também em culturas de diatomáceas.²⁹ Amostras de sedimentos recentes da "Conception Bay", em Newfoundland (Canadá), apresentaram o mesmo perfil de distribuição relatado anteriormente por Volkman.³⁰ Os alcanos com números pares de átomos de carbono podem, também, ser originados a partir da redução de compostos como ácidos graxos e alcoóis, sendo esses comumente encontrados em número pares de carbono.³¹ A origem via processo de redução é viável

no ambiente em estudo, pois sendo a Lagoa da Conceição um ambiente com características redutoras e anóxicas, os ácidos e alcoóis podem sofrer redução ao respectivo hidrocarboneto sem perda de átomo de carbono. Também relatou-se a ocorrência de *n*-alcanos com números pares de átomos de carbono em gramíneas e solos onde há predomínio deste tipo de vegetação.³² Todas as fontes mencionadas acima podem estar contribuindo para os valores baixos de IPC encontrados neste trabalho. Além dos alcanos lineares, o perfil cromatográfico evidencia a

predominância do isoprenoide fitano em relação ao pristano (ausente em algumas amostras) e indica que o ambiente de sedimentação apresenta, predominantemente, condições redutoras, corroborando com os resultados encontrados para a razão C/S.

A análise cromatográfica da fração F3 compreende os biomarcadores *n*-alcoóis e esteróis. A **Figura 5** apresenta o cromatograma do íon *m/z* 97 representativo da série de *n*-alcoóis presentes nesta fração.

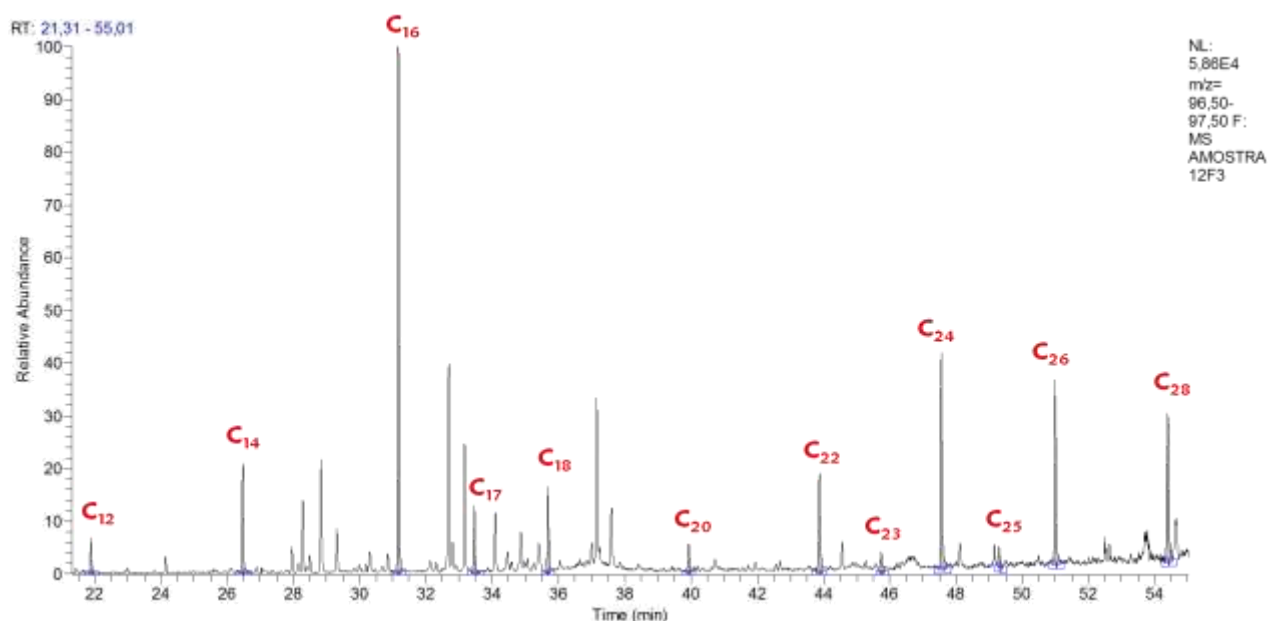


Figura 5. Cromatograma do íon *m/z* 97 representativo da série de *n*-alcoóis presentes na fração F3 (intervalo de profundidade 33-36 cm). C_n indica o número de átomos de carbono dos *n*-alcoóis

Os *n*-alcoóis identificados ao longo do testemunho sedimentar variaram de C_{12} a C_{28} , com forte predomínio dos homólogos de número par de átomos de carbono. A forte distribuição bimodal para os *n*-alcoóis identificados representa tanto a contribuição de MO proveniente de fontes aquáticas, evidenciado pela presença dos *n*-alcoóis de cadeia curta, principalmente C_{16} , quanto o aporte de MO proveniente de plantas, representado principalmente por C_{24} - C_{28} .³³ As amostras de sedimentos superficiais da Lagoa da Conceição, avaliadas em um estudo anterior, também apresentaram o perfil de

distribuição bimodal para os *n*-alcoóis. Entretanto, os máximos relatados eram para os compostos C_{18} e C_{28} .¹⁰

A quantificação dos *n*-alcoóis foi realizada por curva analítica obtida para o heneicosanol, cujo coeficiente de correlação foi igual a 0,998. A variação das concentrações de *n*-alcoóis totais, C_{12} - C_{16} (característico de aporte aquático) e C_{24} - C_{28} (característico de aporte terrestre) em relação à profundidade do perfil sedimentar pode ser visualizada na Figura 6.

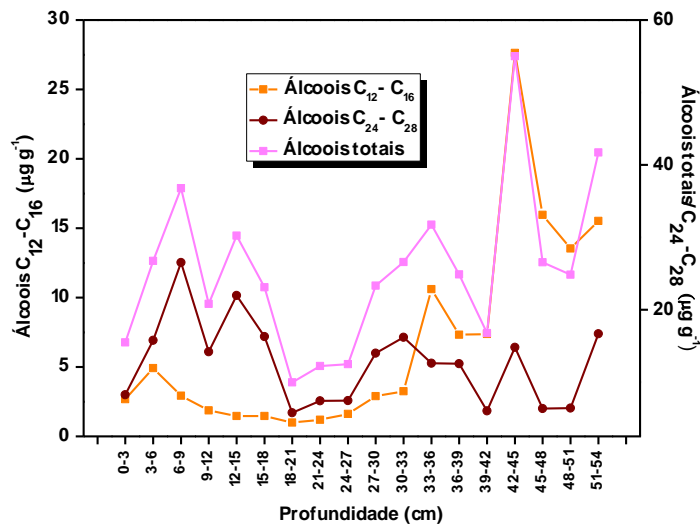


Figura 6. Variação da porcentagem relativa dos *n*-alcoóis conforme a profundidade ao longo do testemunho coletado na Lagoa da Conceição

A concentração de *n*-alcoóis totais variou de 9,9 a 55 µg g⁻¹ para os intervalos de profundidade 18-21 e 42-45 cm, respectivamente. Amostras de um testemunho do sistema estuarino-lagunar de Mundaú-Manguaba (AL), apresentaram concentrações de *n*-alcoóis totais na faixa de 0,8 a 39 µg g⁻¹.³⁴ A comparação dos resultados indica que a Lagoa da Conceição apresenta maior produtividade ou preserva melhor a matéria orgânica devido às condições anóxicas da coluna d'água próxima ao sedimento.

Conforme pode ser visualizado na Figura 6, os *n*-alcoóis C₂₄-C₂₈ apresentaram perfil de variação semelhante ao dos *n*-alcoóis totais (*r* Spearman=0,68) e concentração maior que a de seus homólogos C₁₂-C₁₆ até 33 cm. A partir desta profundidade aumentou a contribuição de *n*-alcoóis de origem autóctone, sendo maior que a dos homólogos de cadeias longas. O aumento da concentração de *n*-alcoóis de origem aquática (C₁₂-C₁₆) ao longo do perfil é acompanhada por valores menores de RTA_{OH}. Essa razão variou de 14,93 a 0,40 ao longo do perfil, sendo que os valores em torno da unidade ou menores prevaleceram para profundidades abaixo de 33 cm, de acordo com a maior produtividade em épocas passadas ou com a melhor preservação dos compostos. Ressalta-se que o aumento na quantidade de *n*-alcoóis de origem autóctone corrobora os resultados observados para os *n*-alcanos, conforme descrito anteriormente.

Os esteróis presentes na fração F3 consistem em uma série de compostos com pequenas variações estruturais, tais como posição das insaturações, alquilações na cadeia cíclica e/ou lateral. A **Figura 7** ilustra o cromatograma de íons totais representativo

dos esteróis C₂₇, C₂₈, C₂₉ e C₃₀, identificados na F3 do perfil sedimentar.

Para avaliar a contribuição das fontes dos esteróis à composição da matéria orgânica sedimentar, estes foram reunidos nos grupos C₂₇, C₂₈ e C₂₉, sendo que cada grupo abrange os compostos Δ^{5,22}, Δ²², Δ⁵ e Δ⁰, além de C₃₀ Δ²². Os esteróis identificados ressaltam as diversas fontes de MO que existem no ambiente de estudo. O 5-colesteno-3β-ol (colesterol, C₂₇Δ⁵) é considerado um esteroide proveniente do fito e zooplâncton.³⁵ O colesterol foi o esteroide do grupo C₂₇ encontrado em maior abundância nas amostras, refletindo a influência do aporte de matéria orgânica aquática. Entretanto, o grupo de esteróis C₂₉ apresentou maior abundância em relação aos grupos C₂₇ e C₂₈, em todas as amostras. Os esteróis C₂₉ mais abundantes foram o 24-etil-5,(22E)-colestadieno-3β-ol (estigmasterol, C₂₉Δ^{5,22}) e 24-etil-5-colesteno-3β-ol (sitosterol, C₂₉Δ⁵), que são provenientes, principalmente, de plantas terrestres.³⁶ Entretanto, o 4α,23,24-trimetil-5α-colesta-22-en-3β-ol (dinosterol, C₃₀Δ²²) foi o esteroide mais abundante em todas as amostras e é considerado um biomarcador de dinoflagelados.³⁷ Porém, esse composto também tem sido encontrado em culturas de diatomáceas por alguns autores.^{38,39}

As curvas analíticas dos esteróis colesterol (C₂₇Δ⁵), colestanol (C₂₇Δ⁰), estigmasterol (C₂₉Δ^{5,22}) e sitosterol (C₂₉Δ⁵) forneceram coeficientes de correlação acima de 0,999. A concentração total dos esteróis variou de 13,5 a 132,3 µg g⁻¹ para os intervalos de profundidades 21-24 e 42-45 cm, respectivamente. Valores semelhantes para a concentração total de esteróis, de 12,55 a 175,12 µg g⁻¹, foram obtidos para um perfil sedimentar da Baía de Chesapeake (USA),

onde eventos anóxicos ocorrem frequentemente.¹¹ A **Figura 8** apresenta a proporção da contribuição dos

diferentes grupos de esteróis ao longo do perfil sedimentar.

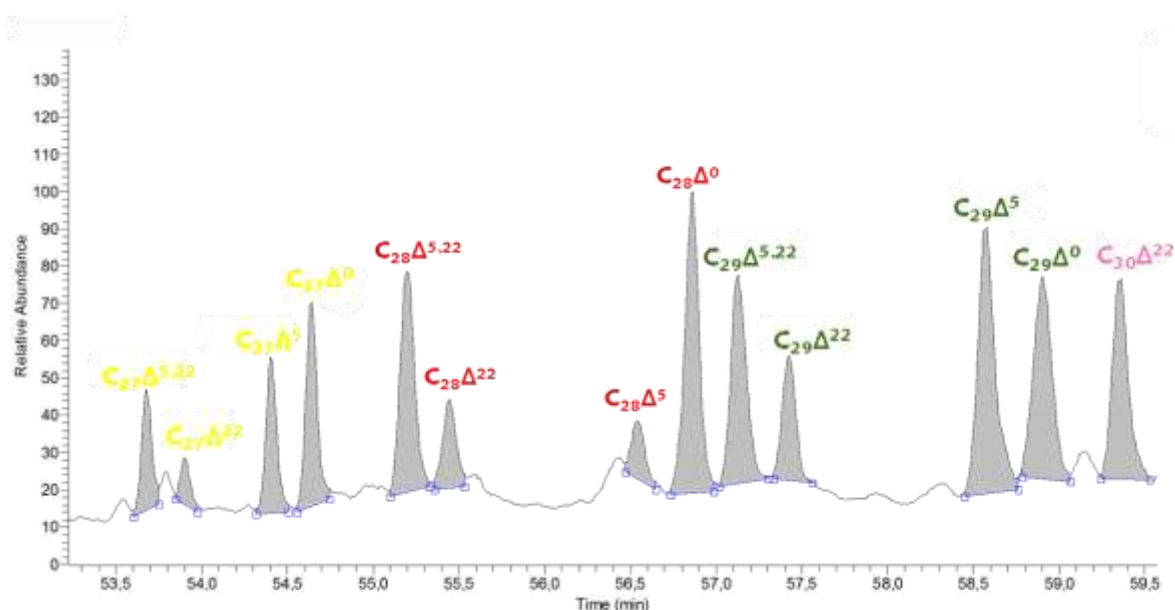


Figura 7. Cromatograma de íons totais representativo da série de esteróis presentes na F3 (intervalo de profundidade 33-36 cm). C_n representa o número de átomos de carbono dos esteróis e Δ^x indica o número e a posição das insaturações na molécula

Para avaliar a contribuição das fontes dos esteróis à composição da matéria orgânica sedimentar, estes foram reunidos nos grupos C_{27} , C_{28} e C_{29} , sendo que cada grupo abrange os compostos $\Delta^{5,22}$, Δ^{22} , Δ^5 e Δ^0 , além de $C_{30} \Delta^{22}$. Os esteróis identificados ressaltam as diversas fontes de MO que existem no ambiente de estudo. O 5-colesteno-3 β -ol (colesterol, $C_{27} \Delta^5$) é considerado um esteroide proveniente do fito e zooplâncton.³⁵ O colesterol foi o esteroide do grupo C_{27} encontrado em maior abundância nas amostras, refletindo a influência do aporte de matéria orgânica aquática. Entretanto, o grupo de esteróis C_{29} apresentou maior abundância em relação aos grupos C_{27} e C_{28} , em todas as amostras. Os esteróis C_{29} mais abundantes foram o 24-etil-5,(22E)-colestadieno-3 β -ol (estigmasterol, $C_{29} \Delta^{5,22}$) e 24-etil-5-colesteno-3 β -ol (sitosterol, $C_{29} \Delta^5$), que são provenientes, principalmente, de plantas terrestres.³⁶ Entretanto, o 4 α ,23,24-trimetil-5 α -colesta-22-en-3 β -ol (dinosterol,

$C_{30} \Delta^{22}$) foi o esteroide mais abundante em todas as amostras e é considerado um biomarcador de dinoflagelados.³⁷ Porém, esse composto também tem sido encontrado em culturas de diatomáceas por alguns autores.^{38,39}

As curvas analíticas dos esteróis colesterol ($C_{27} \Delta^5$), colestanol ($C_{27} \Delta^0$), stigmasterol ($C_{29} \Delta^{5,22}$) e sitosterol ($C_{29} \Delta^5$) forneceram coeficientes de correlação acima de 0,999. A concentração total dos esteróis variou de 13,5 a 132,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ para os intervalos de profundidades 21-24 e 42-45 cm, respectivamente. Valores semelhantes para a concentração total de esteróis, de 12,55 a 175,12 $\mu\text{g g}^{-1}$, foram obtidos para um perfil sedimentar da Baía de Chesapeake (USA), onde eventos anóxicos ocorrem frequentemente.¹¹ A **Figura 8** apresenta a proporção da contribuição dos diferentes grupos de esteróis ao longo do perfil sedimentar.

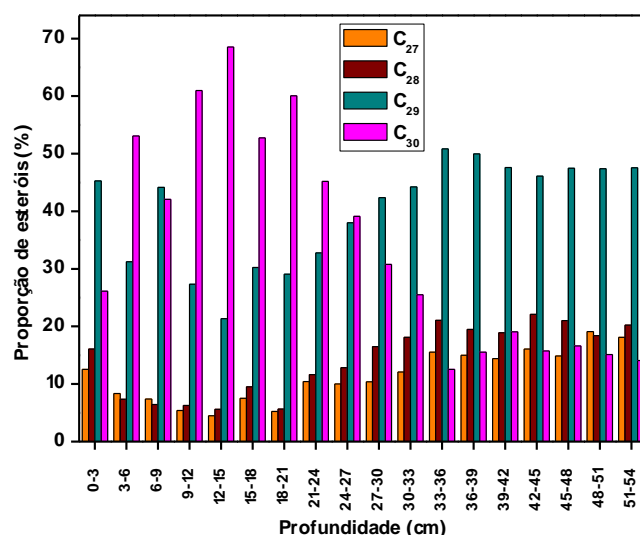


Figura 8. Variação da porcentagem relativa dos grupos de esteróis (C₂₇, C₂₈, C₂₉ e C₃₀) conforme profundidade ao longo do testemunho coletado na Lagoa da Conceição

A contribuição dos diversos grupos de esteróis, mostrada na **Figura 8**, indica predominância de esteróis C₂₉ ou C₃₀ (dinosterol) dependendo do intervalo de profundidade do testemunho. A alta contribuição dos esteróis C₂₉ ao longo do perfil sedimentar reflete o aporte de matéria orgânica proveniente das plantas presentes no entorno da Lagoa da Conceição. A porcentagem de C₃₀Δ²² apresentou ampla variação, de 12,54 a 68,53 %, em relação à profundidade, sendo as maiores contribuições encontradas para as primeiras seções do testemunho, até aproximadamente 24 cm. As porcentagens de dinosterol encontradas nas amostras analisadas são superiores àquelas encontradas para locais eutróficos da parte nordeste do Oceano Atlântico (21-24%)¹⁸. Alguns estudos sobre biomarcadores geoquímicos em ambientes eutrofizados demonstraram que o C₃₀Δ²² é o esteroide mais abundante devido à proliferação de dinoflagelados.^{17,40} O desenvolvimento de diatomáceas e de dinoflagelados é favorecido em ambientes eutrofizados devido à disponibilidade de nutrientes, visto que estes são organismos de rápido crescimento.⁴⁰ Dinosterol foi o composto encontrado em maior quantidade na coluna d'água de Bunnefjord

(Noruega), principalmente nos períodos de extensiva eutrofização.⁴¹ Um estudo na Lagoa da Conceição identificou mais de trinta espécies de diatomáceas e onze de dinoflagelados na composição do fitoplâncton, além de sete espécies de dinoflagelados heterotróficos na composição do protozooplâncton.⁴²

A avaliação dos resultados obtidos por meio das análises elementares e, ainda, dos biomarcadores indica que o testemunho sedimentar apresenta uma mudança na composição da matéria orgânica em torno de 30 cm. Para melhor verificar essa alteração ao longo do perfil sedimentar, a técnica de análise multivariada dos dados foi utilizada para avaliar concomitantemente os resultados obtidos por meio da análise elementar e de biomarcadores. A técnica de agrupamento hierárquico interliga as amostras por suas associações, produzindo o dendrograma cujas amostras semelhantes são agrupadas segundo as variáveis escolhidas.⁴³ A **Figura 9** apresenta o dendrograma obtido para o testemunho sedimentar, onde as amostras são os intervalos de profundidades e as variáveis são as concentrações dos biomarcadores geoquímicos analisados.

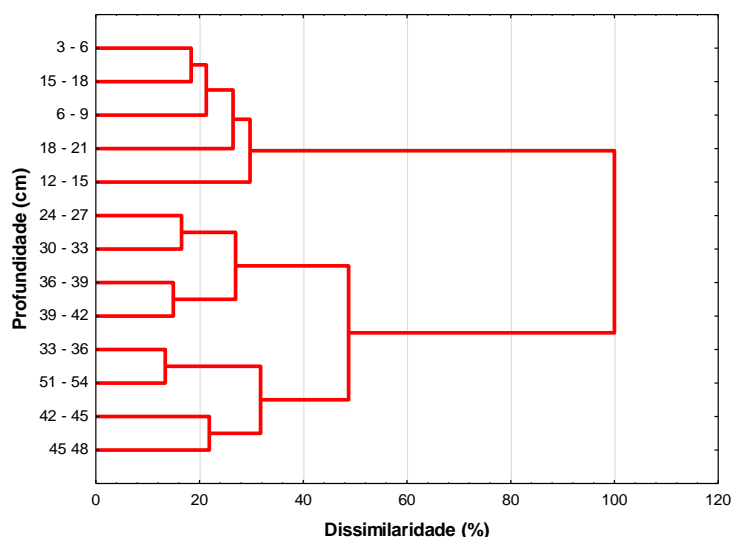


Figura 9. Dendrograma obtido da análise de agrupamento hierárquico utilizando como variáveis os resultados da análise elementar e os biomarcadores geoquímicos estudados. Método de agrupamento: método de Ward

Os dendrogramas consistem em diagramas que representam a dissimilaridade entre os pares de amostras numa escala que vai de zero (identidade) a cem (nenhuma similaridade).⁴³ A interpretação do dendrograma indica que existem dois grandes grupos que apresentam a maior dissimilaridade, ou seja, possuem variáveis que os tornam não semelhantes. Um dos grupos engloba o intervalo de profundidade entre 3 e 21 cm, enquanto o outro grupo compreende o intervalo de profundidade entre 24 e 51 cm. O grupo que abrange as menores profundidades apresenta maior aporte de biomarcadores de origem terrestre e, principalmente, as maiores concentrações de dinosterol. O grupo que abrange as maiores profundidades apresenta o maior aporte de biomarcadores de origem aquática e, principalmente, as menores concentrações de dinosterol. Desta forma, pode-se concluir que o dinosterol foi a variável que mais contribuiu para o agrupamento das amostras. Esses resultados indicam que a matéria orgânica sedimentar do subsistema central da Lagoa da Conceição é significativamente afetada pelo aporte

de dinosterol, biomarcador de organismos que se proliferam em ambientes eutrofizados. Este processo que ocorre na coluna d'água permanece registrado no sedimento e revela que o fenômeno não está ocorrendo momentaneamente, mas há algum tempo no ambiente de estudo.

A maior contribuição de lipídios de origem autóctone em profundidades maiores pode ser consequência da maior produtividade apresentada pelo ambiente no passado ou por uma maior taxa de sedimentação, resultando na maior preservação. A medida da taxa de acumulação de sedimentos foi realizada pelo método de datação com o radionuclídeo ^{210}Pb .¹⁰ A geocronologia de sedimentos tem aplicações importantes na limnologia e nos estudos de eutrofização acelerada. Portanto, para melhor entendimento dos resultados obtidos neste trabalho, o testemunho sedimentar foi datado geocronologicamente com ^{210}Pb e os resultados obtidos estão apresentados na **Figura 10**.

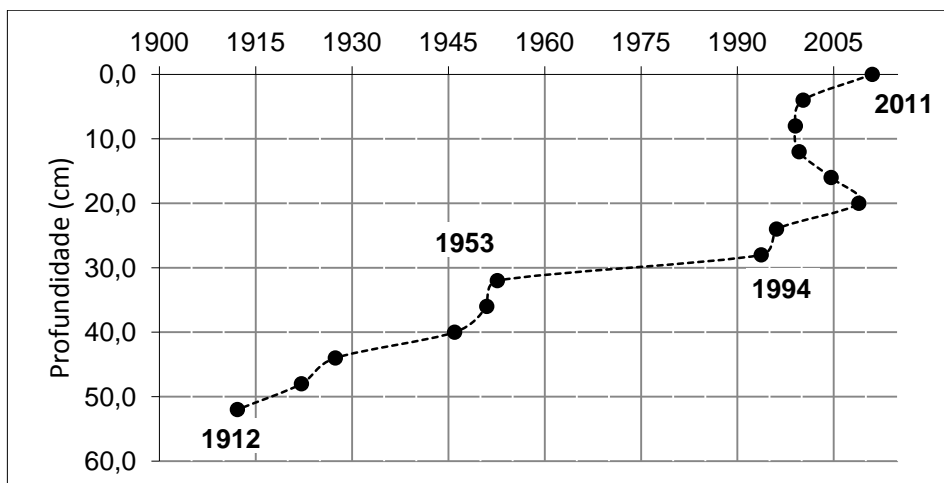


Figura 10. Dados geocronológicos para o testemunho sedimentar obtidos pelo método do radionuclídeo ^{210}Pb

A correlação entre a profundidade e a idade do sedimento demonstra que o ambiente apresentou taxas de sedimentação diferentes ao longo do tempo. A maior taxa de sedimentação é observada entre o período de 2011 a 1994 ($0,55 \text{ cm a}^{-1}$), indicando que o ambiente vem apresentando maior aporte de matéria orgânica. Ressaltamos que esse maior aporte de matéria orgânica não está associado a maior produtividade biológica, visto que o aporte de biomarcadores autóctones tem diminuído nessas profundidades. Entre o período de 1994 e 1953, o ambiente apresentou taxa de sedimentação de apenas $0,1 \text{ cm a}^{-1}$, enquanto que, entre 1953 e 1912 observou-se a deposição de $0,53 \text{ cm a}^{-1}$. Dessa forma, podemos associar a maior abundância de alcanos, alcoóis e esteróis autóctones em profundidades maiores, realmente, com a maior produtividade que o ambiente apresentou nesse período e não com a melhor preservação que ocorre quando a taxa de sedimentação é alta.

4. Conclusões

Visto que o ambiente recebe aporte de hidrocarbonetos, alcoóis e esteróis de origem terrestre e alcoóis e esteróis de origem aquática, os valores da razão atômica C/N entre 7,7 e 10,3 estão de acordo, pois sugerem que a matéria orgânica sedimentar seja de origem mista. O meio pode ser caracterizado como redutor, pois a razão C/S apresentou, na maior parte do testemunho sedimentar, valores abaixo de 2,8 e predominância do isoprenoide fitano sobre o pristano. O aporte de matéria orgânica alóctone foi evidenciado pelos esteróis do grupo C_{29} , alcoóis e ácidos de C_{24} a C_{26} e,

principalmente, pelos *n*-alcanos C_{27} , C_{29} e C_{31} . Os valores baixos de IPC não representaram aporte petrogênico, pois fontes como bactérias, diatomáceas e gramíneas contribuem com *n*-alcanos pares e estão presentes na Lagoa da Conceição. O aumento da concentração de *n*-alcanos C_{17} e C_{19} , *n*-alcoóis de C_{12} a C_{16} ao longo da coluna sedimentar foi acompanhado pela diminuição dos valores de RTA para essas classes de compostos, indicando a maior produtividade em períodos passados. Os resultados obtidos por meio da datação geocronológica com o radionuclídeo ^{210}Pb confirmaram que a maior proporção desses compostos em profundidades maiores está relacionada com a maior produtividade que o ambiente apresentou ao invés da maior taxa de sedimentação/preservação. A predominância do esterol $\text{C}_{30}\Delta^{22}$ (dinosterol) reflete o aporte de matéria orgânica aquática proveniente de dinoflagelados. As amostras do testemunho de 0 até 24 cm foram agrupadas, pelo agrupamento hierárquico, devido à alta contribuição de dinosterol e maior aporte terrestre em relação às amostras mais profundas, que apresentaram maior conteúdo de material aquático e produtividade. Esse resultado pode ser atribuído ao desenvolvimento de dinoflagelados, favorecidos pela situação de eutrofização que a Lagoa da Conceição se encontra. A maior proporção de dinosterol associada à menor quantidade de outros biomarcadores de algas reflete a perda da diversidade do fitoplâncton no ambiente de estudo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Dra. Maria Luiza Fontes e equipe pelo auxílio nas coletas. À Universidade

Federal de Santa Catarina (UFSC). Ao órgão de fomento CNPq e ao INCT-TMCOcean pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Kjerfve, B.; *Coastal Lagoon Processes*, Elsevier Science: Amsterdam, 1994.
- ² Mendes, C. L. T.; Soares-Gomes, A. *Zoologia* **2011**, *28*, 365. [[CrossRef](#)]
- ³ Sierra, M. M. S.; Soriano-Sierra, E. J.; Salim, J. R. S. Em *O ecossistema da Lagoa da Conceição*; Sierra De Ledo, B.; Soriano-Sierra, E. J., eds.; NEMAR: Florianópolis, 1999.
- ⁴ Barbosa, T. C. P.; *Ecolagoa - Um breve documento sobre a ecologia da bacia hidrográfica da Lagoa da Conceição*, Gráfica Agnus: Santa Catarina, 2003.
- ⁵ Odebrecht, C.; Gomes Júnior, F. C. Em *O ecossistema da Lagoa da Conceição*; Sierra De Ledo, B.; Soriano-Sierra, E. J., eds.; NEMAR: Florianópolis, 1999.
- ⁶ Debenay, J-P.; Eichler, B. B.; Duleba, W.; Bonetti, C.; Eichler-Coelho, P. *Mar. Micropaleontol.* **1998**, *35*, 67. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Killops, S.; Killops, V.; *An Introduction to Organic Geochemistry*, 2a. ed., Longman: New York, 2005.
- ⁸ Fonseca, A.; Braga, E. S. *J. Coastal Res.* **2006**, *39*, 1229. [[Link](#)]
- ⁹ Fonseca, A. *Biotemas* **2006**, *19*, 7. [[Link](#)]
- ¹⁰ Silva, C. A.; Oliveira, C. R.; Oliveira, I. R. W. Z.; Madureira L. A. S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 1513. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Zimmerman, A. R.; Canuel, E. A. *Mar. Chem.* **2000**, *69*, 117. [[CrossRef](#)]
- ¹² Simoneit, B. R. T. *Adv. Space Res.* **2004**, *33*, 1255. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Carreira, R. S.; Araújo, M. P.; Costa, T. L. F.; Ansari, N. R.; Pires, L. C. M. *Org. Geochem.* **2010**, *41*, 879. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Schmidt, F.; Hinrichs, K. -U.; Elvert, M. *Mar. Chem.* **2010**, *118*, 37. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Belicka, L. L.; Macdonald, R. W.; Harvey, H. R. *Mar. Chem.* **2009**, *115*, 72. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Ribeiro, M. A. T. S. B.; Knoppers, B. A.; Carreira, R. S. *Quim. Nova*, **2011**, *34*, 1111. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Pinturier-Geiss, L.; Méjanelle, L.; Dale, P.; Karlsen, D. A. *J. Microbiol. Methods* **2002**, *48*, 239. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Méjanelle, L.; Laureillard, J. *Mar. Chem.* **2008**, *108*, 59. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Jaffé, R.; Mead, R.; Hernandez, M. E.; Peralba, M. C.; Diguída, O. A. *Org. Geochem.* **2001**, *32*, 507. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Schulz, H. D.; Zabel, M.; *Marine Geochemistry*, 2a. ed., Springer: Amsterdam, 2006.
- ²¹ Silva, C. A.; Madureira, L. A. S. *An. Acad. Bras. Cienc.* **2012**, *84*, 589. [[CrossRef](#)]
- ²² Rodrigues Neto, R.; Madureira, L. A. S. *Acta Limnol. Bras.* **2000**, *12*, 113. [[Link](#)]
- ²³ Tarozo, R.; Frena, M.; Madureira, L. A. S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2308. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Neretin, L. N.; Volkov, I. I.; Rozanov, A. G.; Demidova, T. P.; Falina, A. S. Em *Past and Present Water Column Anoxia*; Neretin, L. N., ed.; Springer: Amsterdam, 2006.
- ²⁵ Fontes, M. L. S.; Suzuki, M. T.; Cottrell, M. T.; Abreu, P. C. *Microbial Ecol.* **2011**, *61*, 223. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁶ Wakeham, S. G. *Mar. Chem.* **1996**, *53*, 187. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Jeng, W. -L. *Mar. Chem.* **2006**, *102*, 242. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Mille, G.; Asia, L.; Guiliano, M.; Malleret, L.; Doumenq, P. *Mar. Pollut. Bull.* **2007**, *54*, 566. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁹ Volkman, J. K.; Barrett, S. M.; Blackburn, S. I.; Mansour, M. P.; Sikes, E. L.; Gelin, F. *Org. Geochem.* **1998**, *29*, 1163. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Bieger, T.; Abrajano, T. A.; Hellou, J. *Org. Geochem.* **1997**, *26*, 207. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Souza, D. B.; Machado, K. S.; Froehner, S.; Scapulatempo, C. F.; Bleninger, T. *Chemie Erde Geochem.* **2011**, *71*, 171. [[CrossRef](#)]
- ³² Kuhn, T. K. *Org. Geochem.* **2010**, *41*, 88. [[CrossRef](#)]
- ³³ Volkman J. K. Em *The Handbook of Environmental Chemistry*; Hutzinger, O., ed., Spinger-Verlag: Berlim, 2006, Vol. 2N. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Carreira, R. S.; Araújo, M. P.; Costa, T. L. F.; Spörl, G.; Knoppers, B. A. *Mar. Chem.* **2011**, *127*, 1. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Volkman, J. K. *Org. Geochem.* **2005**, *36*, 139. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Volkman, J. K.; Revill, A. T.; Bonham, P. I.;

- Clementson, L. A. *Org. Geochem.* **2007**, *38*, 1039. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Rampen, S. W.; Schouten, S.; Hopmans, E. C.; Abbas, B.; Noordeloos, A. A. M.; van Bleijswijk, J. D. L.; Geenevasen, J. A. J.; Damsté, J. S. S. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*, 377. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Rampen, S. W.; Schouten, S.; Hopmans, E. C.; Abbas, B.; Noordeloos, A. A. M.; Geenevasen, J. A. J.; Moldowan, J. M.; Denisevich, P.; Damsté, J. S. S. *Org. Geochem.* **2009**, *40*, 219. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Giner, J. -L.; Wikfors, G. H. *Phytochemistry* **2011**, *72*, 1896. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Hu, J.; Zhang, G.; Li, K.; Peng, P.; Chivas, A. R. *Mar. Chem.* **2008**, *110*, 7. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Pinturier-Geiss, L.; Méjanelle, L.; Dale, B.; Karlsen, D. A. J. *J. Microbiol. Meth.* **2002**, *48*, 239. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Odebrecht, C. Em *O ecossistema da Lagoa da Conceição*; Sierra De Ledo, B.; Soriano-Sierra, E. J., eds.; NEMAR: Florianópolis, 1999.
- ⁴³ Moita Neto, J. M.; Moita, G. C. *Quim. Nova* **1998**, *21*, 467. [[CrossRef](#)]