

## FONTES E DISTRIBUIÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR NO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE MUNDAÚ-MANGUABA/AL, UTILIZANDO ESTEROIS E ALCOÓIS COMO INDICADORES

Maria Antonia T. S. B. Ribeiro e Bastiaan A. Knoppers

Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista s/n, 24020-141 Niterói – RJ, Brasil  
Renato S. Carreira\*#

Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, R. São Francisco Xavier, 524, 20550-013 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Recebido em 26/5/10; aceito em 14/2/11; publicado na web em 15/4/11

SOURCES AND DISTRIBUTION OF SEDIMENTARY ORGANIC MATTER IN THE MUNDAÚ-MANGUABA ESTUARINE-LAGOON SYSTEM (STATE OF ALAGOAS) USING STEROLS AND ALCOHOLS AS INDICATORS. The origin of the sedimentary organic matter in the Mundaú-Manguaba estuarine system was evaluated through the distribution and composition of sterols, alcohols and ancillary data. The muddy sediments of the lagoons are enriched in organic matter, derived from a mixture of autochthonous and allochthonous inputs. Mundaú exhibited moderate contamination by sewage, with coprostanol concentration as high as  $4.4 \mu\text{g g}^{-1}$ . The channels are characterized by sand and organic matter-poor sediments. The sediments from some rivers in the drainage basin accumulated organic matter derived only from terrestrial vegetation. Stanol/sterol ratios evidenced the preferential diagenesis of the autochthonous fraction of organic matter.

Keywords: sediment; organic matter; molecular markers.

### INTRODUÇÃO

As lagoas costeiras são corpos de água localizados na região de transição entre o continente e o oceano, formados como resultado da elevação do nível do mar durante o Holoceno/Pleistoceno e da construção das restingas arenosas através dos processos marinhos, isolando parcial- ou totalmente os corpos lagunares do oceano.<sup>1</sup> Devido à elevada disponibilidade de nutrientes e grande diversidade biológica, os ambientes lagunares apresentam altas taxas de produção primária.<sup>2</sup> Esta característica, aliada ao fato de serem sistemas retentores de materiais e energia, em função da circulação restrita e altas taxas de sedimentação, faz com que os sedimentos em ambientes lagunares – em conjunto com outros sistemas costeiros, como estuários, deltas e baías – sejam reservatórios importantes de matéria orgânica em escala global.<sup>3</sup>

Por outro lado, os sistemas lagunares apresentam grande variedade morfológica e regimes hidrológico e sedimentar diversificados,<sup>1,4</sup> assim como possuem múltiplas fontes de matéria orgânica, cada qual com reatividades distintas e com variabilidade espacial e temporal nas suas contribuições relativas em função de fatores biológicos, físicos e geoquímicos predominantes.<sup>5</sup> A complexa interação entre esses aspectos dificulta a compreensão dos processos de produção, ciclagem e acúmulo de matéria orgânica em ambientes costeiros, o que limita nossa capacidade de estimar o balanço de massa de carbono e de prever os efeitos das mudanças ambientais de origem natural e/ou antrópica nesses sistemas.<sup>6</sup>

O avanço no conhecimento sobre fontes, transporte e destino de matéria orgânica em ambientes aquáticos tem sido alcançado, princi-

palmente, por uma abordagem que considera compostos individuais na classe dos lipídios como indicadores (ou marcadores) geoquímicos.<sup>7-9</sup> Isto porque diferentes compostos entre os lipídios podem ser associados a fontes autóctonas e alóctonas de matéria orgânica e apresentam boa resistência à degradação pela ação bacteriana (ver revisão em Volkman).<sup>10</sup> Por exemplo, os esteróis são ubíquos em animais, plantas e algas, sendo que os compostos com 27 e 28 átomos de carbono são indicadores consistentes de biomassa zoo- e fitoplanctônica, enquanto compostos com 29 átomos de carbono geralmente indicam biomassa de vegetais superiores, embora também possam ocorrer em determinadas espécies fitoplanctônicas.<sup>9,11,12</sup> O coprostanol, por sua vez, é um esteroide formado no sistema digestivo de mamíferos a partir do colesterol e é eliminado nas fezes desses animais,<sup>13</sup> e por este motivo é amplamente utilizado para avaliar aporte de esgotos domésticos para ambientes aquáticos.<sup>14-16</sup> Já os alcoóis de cadeias longas (entre 22 e 32 átomos de carbono) são indicadores específicos de aportes de vegetação terrestre, devido à presença desses compostos nas ceras epicuticulares de vegetais superiores.<sup>17</sup> Por fim, o fitol (3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecen-1-ol), um álcool diterpenoide ramificado associado à molécula de clorofila-a, é um indicador geral de biomassa “fresca” (recentemente produzida) por autotróficos.<sup>7,18,19</sup>

Desta forma, no presente trabalho foram determinados esteróis e alcoóis em amostras de sedimentos superficiais do Complexo Estuarino-Lagunar de Mundaú-Manguaba (CELMM), no estado de Alagoas. O objetivo foi identificar aportes autóctonos e alóctonos e, assim, caracterizar a influência de processos naturais e antrópicos sobre a geoquímica da matéria orgânica na região. O CELMM foi escolhido em função da sua relevância ecológica e econômica, visto que é considerado o ecossistema mais importante do estado de Alagoas, mas sofre um impacto decorrente de atividades de monocultura da cana-de-açúcar e de ocupação urbana no seu entorno.<sup>20-22</sup> No entanto, apenas recentemente vêm sendo realizados trabalhos

\*e-mail: carreira@uerj.br

#Endereço atual: Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica, R. Marquês de São Vicente, 225, 22453-900 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

mais detalhados para caracterizar, sob o ponto de vista químico, as alterações ambientais na região.<sup>23-26</sup>

## PARTE EXPERIMENTAL

### Área de estudo

O Complexo Estuarino-Lagunar de Mundaú-Manguaba (CELMM) está localizado no estado de Alagoas, NE-Brasil (Lat. 9° 35' e 9° 46' S, Long. 35° 44' e 35° 58' W – Figura 1S, material suplementar). O CELMM enquadra-se na categoria de um sistema estuarino-lagunar do tipo “sufocado”,<sup>27</sup> e apresenta características como troca restrita das suas águas com o mar, tempos longos de residência das massas de água, um alto potencial de reciclagem e retenção de matéria orgânica na água e nos sedimentos, e condições eutróficas mantidas por populações fitoplanctônicas mistas e florescimentos de cianobactérias.<sup>20,22,27,28</sup> Possui uma superfície de 79 km<sup>2</sup> e uma profundidade média ao redor de 2 m. Compreende três compartimentos: a lagoa Mundaú (área = 24 km<sup>2</sup>), meso-halina; a lagoa Manguaba (área = 43 km<sup>2</sup>), oligo-halina; e um sistema de canais (área = 12 km<sup>2</sup>), poli-halino, que interliga as lagoas ao mar através de um único canal de maré. A temperatura média mensal das lagoas varia de 31 °C na estação seca (novembro a março) a 25 °C na estação úmida (maio a agosto). A bacia hidrográfica a montante alcança uma altitude máxima de 1000 m e seu clima é semiárido com precipitação média anual de 800 mm. A porção a jusante do CELMM possui uma planície costeira apoiada por um platô da Formação Barreiras do Terciário de 50 a 100 m de altura e o clima é tropical úmido com precipitação média anual de 1654 mm. A área total da bacia é de 7844 km<sup>2</sup>, com 4126 e 3718 km<sup>2</sup> alocadas às sub-bacias de Mundaú e Manguaba, respectivamente. A descarga fluvial média anual à lagoa Mundaú pelo rio Mundaú é de 33,5 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> e à lagoa Manguaba pelos rios Paraíba do Meio e Sumauma é de 17, 6 e 5,0 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, respectivamente.<sup>27</sup>

Durante as últimas três décadas, o CELMM foi alvo do aporte fluvial de efluentes orgânicos (vinhoto) e inorgânicos (nutrientes de fertilizantes) da indústria canavieira, acarretando problemas de qualidade da água com uma alta demanda biológica de oxigênio (DBO) e mortandades do principal recurso vivo explorado, o molusco *Mytella falcata* (Sururu). Atualmente, o aporte pontual do vinhoto está sendo mitigado através da sua reciclagem como fertilizante nas lavouras.<sup>21</sup> Entretanto, a lavagem difusa dos produtos antrópicos da bacia ainda persiste na estação úmida<sup>24</sup> e as queimadas durante a safra afetam a região urbana e rural através da deposição de partículas e hidrocarbonetos associados.<sup>26</sup> A monocultura da cana-de-açúcar abrange 30% da bacia inferior. Outros impactos incluem a entrada parcial de efluentes domésticos da cidade de Maceió (≈ 900.000 habitantes) na porção sul da lagoa Mundaú e das cidades de Pilar (≈ 30.000 habitantes) e Marechal Deodoro (≈ 30.000 habitantes) nos setores a montante e jusante da Lagoa Manguaba, respectivamente.<sup>21</sup>

### Coleta de amostras

As amostras de sedimento foram coletadas em agosto/2006. Foram definidas 29 estações (Figura 1S, material suplementar), de forma a abranger os diferentes compartimentos existentes no CELMM – lagoas Mundaú e Manguaba, canais entre as lagoas, rios principais da bacia de drenagem (Mundaú, Paraíba do Meio e Sumauma) e uma amostra de solo (estação 126). As amostras foram coletadas com um busca-fundo tipo Van-Veen, feito de aço inoxidável, sendo a camada superficial do sedimento (0-2 cm) cuidadosamente sub-amostrada na embarcação com espátula metálica e transferidas para embalagens de alumínio, previamente descontaminadas a 450 °C

por 8 h. No campo, as amostras foram mantidas em isopor com gelo e no laboratório estocadas em freezer a -20 °C até a análise, após se separar uma alíquota para determinação de granulometria, que foi estocada apenas resfriada.

### Granulometria e carbonatos

Foi feita a determinação simplificada da granulometria, apenas para separar a fração abaixo de 0,63 µm (fração de finos), que foi realizada através de peneiramento por via úmida dos sedimentos.<sup>29</sup> O teor de carbonatos foi analisado por ressuspensão dos sedimentos em solução ácida (HCl 1M; razão 1 g:10 mL) por 24 h com agitação constante, seguido de lavagem com centrifugação e determinação gravimétrica (precisão ± 0,1 mg) após secagem do sedimento a 60 °C.<sup>29</sup>

### Determinação de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT)

A determinação de COT e NT foi realizada em duplicata no analisador elementar Carlo Erba, modelo EA1110, seguindo metodologia descrita por Hedges e Stern.<sup>30</sup> Inicialmente, o carbonato foi eliminado por ataque ácido (HCl 0,1 M; razão 1 g:10 mL). Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 60 °C até peso constante e cerca de 10 mg (precisão de ± 0,01 mg) pesadas diretamente em cápsulas de estanho. A quantificação foi baseada no fator de resposta do aparelho em relação a um padrão de acetanilida (composição de 71,09% de C e 10,86% de N; Alpha, 99% de pureza). O material de referência PACS-2 (*National Research Council of Canada*) foi usado para estimar a precisão (COT = ± 3,9% e NT = 7,4%; n = 4) e a exatidão do método (COT = 31,2 ± 2,3 mg g<sup>-1</sup>, n = 4; dentro da faixa esperada do material certificado: 33,0 ± 4,0 mg g<sup>-1</sup>). O limite de quantificação do método foi de 0,30 mg g<sup>-1</sup> para COT e 0,10 mg g<sup>-1</sup> para NT.

### Determinação de esteróis, alcoóis e total de lipídios extraídos (TLE)

A determinação de esteróis e alcoóis seguiu método descrito na literatura.<sup>31</sup> Cerca de 10 g de sedimento úmido foram pesados (precisão ± 0,1 mg) e misturados com cerca de 30 g de sulfato de sódio (previamente descontaminado a 450 °C por 8 h) para retirada do excesso de água. Outra alíquota de 1 g de sedimento foi seca a 105 °C por 24 h para se determinar o teor de umidade e corrigir as concentrações finais para peso seco do sedimento. A extração ocorreu em aparelhos Soxhlet, durante 20 h, utilizando-se 200 mL de solução diclorometano:metanol 9:1 (v:v, J.T. Baker, grau pesticida). Antes da extração, foram adicionados 10.290 ng de 1-nonadecanol (Fluka, 100% de pureza) e 10.800 ng de androstanol (5α-androstan-3β-ol; Sigma, 98% de pureza) como padrões sub-rogados. O volume do extrato bruto foi reduzido em evaporador rotativo e, depois, por fluxo de N<sub>2</sub>, e o extrato sofreu reação de saponificação (85 °C por 2 h, em atmosfera inerte) com 3 mL de solução de KOH (1M) em metanol aquoso (20%). Após a reação, a fração contendo os esteróis e *n*-alcoóis foi recuperada com iso-octano (J.T. Baker, grau pesticida) e tratada com sulfato de sódio por 8 h. Uma purificação adicional foi feita em colunas de vidro preenchidas com sílica gel e alumina (70-230 mesh, 5% desativadas, Merck), sulfato de sódio (ativado a 105 °C) e cobre granuloso (ativado por tratamento com HCl 2M). Os esteróis e alcoóis foram isolados em fração única com eluição com 50 mL de diclorometano/metanol 9:1 (v:v, J.T. Baker, grau pesticida). Os extratos purificados foram levados à secura sob fluxo de N<sub>2</sub> e submetidos à reação de derivatização com N,O-bis(trimetil-silil-trifluoro-acetamida) (BSTFA, Supelco) a 85 °C por 1 h.

O volume final do extrato foi aferido a 1 mL. A determinação do total de lipídios extraídos foi determinado retirando-se ao menos 3 alíquotas de 10 µL do extrato e os resíduos após evaporação foram pesados em balança analítica (Mettler-Toledo, modelo AT21) com precisão de  $\pm 0,01$  mg. Em seguida, 5000 ng de colestano (Sigma, 98% de pureza) foram adicionados como padrão interno de quantificação para os esteróis e alcoóis. A variação de volume após a determinação de TLE foi considerada no cálculo final dos resultados.

A quantificação de esteróis e alcoóis foi realizada através de cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS da ThermoFinnigan, modelo Focus-DSQ). O volume de injeção foi de 1 µL (modo *splitless*). Foi usada uma coluna capilar HP-5MS (30 m de comprimento, 0,32 mm de d.i. e 0,25 µm de filme interno), He como gás de arraste (fluxo constante a 1,4 mL min<sup>-1</sup>), e a seguinte programação de temperatura: 60 °C inicial, rampa de 20 °C min<sup>-1</sup> até 220 °C, seguida por 2,0 °C min<sup>-1</sup> até 280 °C e 10 °C min<sup>-1</sup> até 300 °C, com isoterma final de 10 min. As temperaturas de linha de transferência e da fonte iônica foram de 310 e 200 °C, respectivamente. O modo de ionização foi por impacto de elétrons a 70 eV, enquanto que o modo de análise foi por varredura de íons na faixa entre 50 e 650 uma. A quantificação foi baseada na resposta relativa de íons diagnósticos dos padrões disponíveis (Tabela 1) ao íon *m/z* 217 do padrão interno colestano, de acordo com curva de calibração na faixa 100 e 7500 ng mL<sup>-1</sup>. Para os compostos sem padrão disponível, foi considerada a resposta do íon de composto com estrutura química semelhante, sendo identificados através de espectros de massa disponíveis na literatura<sup>32</sup> ou através de troca de informações com outros pesquisadores (Volkman, J. e Canuel, E. A., comunicação pessoal).

Branco de laboratório não mostraram contaminação das amostras durante o seu processamento. As recuperações dos padrões sub-rogados foram de 84,4  $\pm$  17,9% para androstanol e de 66,0  $\pm$  12,7% para 1-nonadecanol. O limite de quantificação foi considerado como sendo o primeiro ponto da curva de calibração (100 ng mL<sup>-1</sup>) e a massa média de sedimento seco usada na extração (2 g), correspondendo a 0,05 µg g<sup>-1</sup> para esteróis e alcoóis individuais.

## Análise estatística

A análise multivariada não paramétrica por componentes principais (ACP) foi utilizada considerando-se 29 observações (sedimentos das lagoas, dos canais, dos rios e do solo) e 23 variáveis (10 alcoóis e 13 esteróis). Os dados foram normalizados pela divisão da concentração de cada variável (µg g<sup>-1</sup>, peso seco de sedimento) pela concentração total de lipídios na amostra, depois pela divisão deste resultado pela média geométrica da concentração total em cada amostra e no final os valores foram logaritimizados.<sup>33</sup> A rotação Quartimax foi selecionada para representar a projeção no campo bidimensional dos resultados obtidos para os dois principais fatores das variáveis e das amostras. Também foram calculados os coeficientes de correlação não paramétricos (Spearman), ao nível de significância de  $p < 0,01$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Características gerais do sedimento

Os resultados do teor de fino (fração <0,63 µm), carbonatos, COT, NT, razão C/N e TLE (Tabela 2) permitiram caracterizar a variação espacial das características gerais dos sedimentos do CELMM. Houve predomínio de silte e argila (fração < 0,63 µm = 100%) em praticamente todas as amostras das lagoas de Manguaba (exceto nas estações 124 e 125) e Mundaú, confirmando a baixa hidrodinâmica e a alta capacidade de retenção de materiais dessas lagoas.<sup>27</sup> Já nos canais, a fração <0,63 µm foi, com exceção da estação 309 (24% de finos), inferior a 5%, reflexo da maior hidrodinâmica local devido à ação mais intensa das correntes de maré nos sedimentos próximos à saída do CELMM para o oceano.<sup>27</sup> Nos rios da bacia de drenagem, o teor de sedimentos finos foi mais variável (4,0-73%; Tabela 2), e na amostra de solo analisada, os sedimentos foram mais grosseiros (fração < 0,63 µm = 13%).

As concentrações de COT foram correlacionadas com o teor de finos dos sedimentos ( $r = 0,69$ ;  $p < 0,01$ ) e também com o TLE ( $r = 0,78$ ;  $p < 0,01$ ), o que é consistente com a visão de que nas áreas com maior teor de finos também há acúmulo mais significativo de matéria

**Tabela 1.** Íons (*m/z*) utilizados para quantificação e confirmação de *n*-alcoóis e esteróis (como TMS-éter)

Grupo de compostos ou compostos individuais	Íon quantificação ( <i>m/z</i> )	Íons confirmação ( <i>m/z</i> )
<i>n</i> -alcoóis (C <sub>14</sub> a C <sub>32</sub> )	103	75 e íon mais abundante (M-15) de cada composto (271, 299, 327, 341, 355, 369, 383, 397, 411, 425, 439, 453, 467, 481, 495, 509, 523 e 537)
Fitol	103	75, 368
androstan-3β-ol	333	243, 258
5β-colestan-3β-ol (coprostanol)	370	215, 257, 355
colest-5,22E-dien-3β-ol	129	215, 357, 456
colest-5-en-3β-ol	129	329, 368, 458
5α-colestan-3β-ol	215	370, 445, 460
24-metilcolesta-5,22E-dien-3β-ol	129	380, 455, 470
24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3β-ol	129	386, 446, 475
24-metilcolest-5-en-3β-ol	129	367, 382, 472
24-metil-5α-colestan-3β-ol	215	459, 474
24-etilcolesta-5,22E-dien-3β-ol	129	255, 469, 484
24-etilcolest-5-en-3β-ol	129	396, 486
24-etil-5α-colestan-3β-ol	215	473, 488
4α,23,24-trimetil-5α-colest-22-en-3b-ol	388	298, 369

**Tabela 2.** Resultados das características gerais e das concentrações de esteróis e alcoóis nos sedimentos superficiais do CELMM (<LQ: menor que limite de quantificação do método: <0,10 mg g<sup>-1</sup> para COT e NT e < 0,05 µg g<sup>-1</sup> para alcoóis e esteróis)

Estações	Lagoa Manguaba											Lagoa Mundaú						
	102	104	106	108	110	113	116	119	122	124	125	302	303	304	305	306	307	308
<b>Características gerais<sup>a</sup></b>																		
fração < 0,63 µm (%)	100	100	5,0	100	100	100	100	100	87	13	4,0	88	100	100	100	100	100	100
carbonatos (%)	8,1	8,3	1,8	8,1	8,0	6,5	7,5	7,7	1,3	6,7	19,5	5,6	8,4	9,4	8,7	10,9	13,5	8,7
COT (mg g <sup>-1</sup> )	25,6	38,0	0,8	36,1	38,8	39,1	37,9	22,5	43,3	50,8	3,6	23,0	27,0	25,2	23,3	28,5	33,2	37,2
NT (mg g <sup>-1</sup> )	3,2	3,9	<LQ	4,5	4,3	4,0	3,9	2,2	4,8	3,8	0,4	1,9	3,5	3,2	3,2	4,2	4,3	4,6
C/N (molar)	9,3	11,4	-	9,4	10,5	11,4	11,3	11,9	10,5	15,6	10,5	14,1	9,0	9,2	8,5	7,9	9,0	9,4
TLE (mg g <sup>-1</sup> )	1,8	2,1	0,2	2,2	3,3	3,2	2,4	1,1	0,2	1,9	1,1	0,3	1,3	1,5	0,9	1,3	1,5	2,7
<b>Esteróis (µg g<sup>-1</sup>)<sup>b</sup></b>																		
total	119	145	4,8	138	91,9	117	128	61,0	6,0	164	9,4	60,9	76,6	40,8	35,3	76,4	85,2	127
coprostanol	1,70	1,00	<LQ	0,80	0,70	0,40	0,40	<LQ	<LQ	0,80	<LQ	1,10	0,80	<LQ	0,70	1,10	1,00	4,40
epicoprostanol	1,80	1,40	<LQ	0,80	0,70	0,30	0,30	<LQ	<LQ	0,50	<LQ	0,40	0,40	<LQ	<LQ	0,50	0,40	0,80
27Δ <sup>5,22</sup>	0,80	0,80	<LQ	1,10	0,70	0,70	0,80	0,70	0,16	0,50	0,19	0,40	0,40	<LQ	0,60	0,80	1,10	0,60
27Δ <sup>5</sup>	25,7	11,6	1,20	10,8	5,50	6,60	7,50	5,10	0,71	9,30	1,00	3,80	4,40	2,30	3,50	6,00	15,90	9,80
28Δ <sup>5,22</sup>	2,30	1,90	0,20	2,20	1,60	1,50	2,20	1,40	0,22	2,20	0,42	1,30	1,30	0,90	0,90	2,00	3,70	3,30
28Δ <sup>5,24(28)</sup>	2,40	2,60	0,50	5,50	2,50	3,40	4,10	2,50	1,40	1,70	2,00	0,60	1,10	0,70	1,20	1,80	1,20	2,80
28Δ <sup>5</sup>	18,3	17,9	1,00	24,0	21,5	19,7	20,5	10,00	1,50	18,8	2,10	5,80	16,9	6,40	6,70	9,30	8,10	13,5
29Δ <sup>5,22</sup>	26,6	46,1	0,30	40,4	12,9	43,9	48,2	14,1	0,31	70,0	1,60	25,2	17,3	6,70	1,80	19,8	28,5	25,7
29Δ <sup>5</sup>	19,4	32,1	1,00	27,8	18,2	23,3	23,9	12,9	1,00	37,8	1,20	13,0	17,7	10,5	10,1	15,6	10,8	23,3
30Δ <sup>22</sup>	3,90	6,00	0,19	6,10	7,80	4,60	5,60	4,50	0,20	2,20	0,31	1,30	3,80	3,80	2,50	7,20	5,60	18,3
27Δ <sup>0</sup>	8,00	8,00	0,20	5,30	4,80	3,30	3,60	2,50	0,30	5,90	0,30	3,40	3,40	2,00	2,20	5,00	4,90	10,2
28Δ <sup>0</sup>	4,50	7,71	0,20	7,20	8,40	5,40	6,30	3,90	0,20	6,70	0,24	2,50	4,80	4,10	2,30	4,20	2,60	6,40
29Δ <sup>0</sup>	3,40	7,73	0,18	5,70	6,60	3,90	4,80	3,40	0,10	7,30	0,27	2,10	4,30	3,40	2,80	3,10	1,40	7,10
<b>Alcoóis (µg g<sup>-1</sup>)<sup>c</sup></b>																		
total	47,7	55,6	2,40	104	122	88,3	112	98,6	8,90	69,7	22,3	31,6	61,7	10,6	173	76,5	33,8	60,5
SCOH	20,7	18,5	0,58	28,6	29,0	19,3	27,1	19,1	1,80	18,8	3,20	8,50	13,7	3,80	9,30	18,4	7,60	8,00
LCOH	3,80	7,30	0,06	7,80	11,7	5,10	4,80	4,40	0,34	10,7	0,66	2,70	5,00	5,30	4,30	4,90	2,50	4,10
Fitol	23,4	30,6	1,75	68,5	82,7	64,3	80,6	75,1	6,83	40,9	18,4	20,4	43,4	1,5	160	53,2	23,9	48,7

orgânica. Este quadro também se reflete nas concentrações médias de COT: 29,7 ± 12,7 mg g<sup>-1</sup> nas lagoas contra 2,2 ± 3,1 mg g<sup>-1</sup> nos canais. Nos rios, a concentração média de COT também foi alta (22,7 ± 6,2 mg g<sup>-1</sup>), o que sugere que nos rios, apesar de um percentual relativamente menor de sedimentos finos (Tabela 2), também há acúmulo substancial de matéria orgânica.

As concentrações de NT foram altamente relacionadas com as de COT ( $r = 0,90$ ;  $p < 0,01$ ) e a reta de regressão entre as duas variáveis ( $COT = 7,9 NT + 4,02$ ) mostra que há excesso de C em relação ao nitrogênio, o que sugere que a adsorção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> no sedimento seja irrelevante. A declividade da reta entre COT e NT é de 7,9, o que corresponde à razão C/N com base nas concentrações em mg g<sup>-1</sup> (massa) de cada elemento, mas passa para 11:1 quando se considera a proporção em moles de cada elemento. Este valor é próximo ao observado na razão molar C/N das amostras das lagoas (Tabela 2) e aponta para um predomínio geral de matéria orgânica derivada de produtores primários<sup>34</sup> no CELMM. Já nas amostras 317 (rio Sumaúma) e 126 (solo canavial), a razão C/N (molar) variou entre 19,4 e 21,6, mostrando um maior aporte de matéria orgânica derivada de vegetais superiores nestes locais.<sup>34</sup> É interessante observar a relação inversa entre a razão C/N e carbonatos ( $r = -0,77$ ;  $p = 0,01$ ), o que indica que há maior contribuição de carbonatos nos sedimentos onde a matéria

orgânica é de origem autóctona (ou seja, com menores valores de C/N), possivelmente reflexo da maior deposição de material biogênico de origem planctônica. Considerações mais detalhadas sobre a origem da matéria orgânica nos diferentes compartimentos do CELMM serão discutidas com base nos resultados de esteróis e carbonatos.

### Distribuição e composição dos lipídios analisados

#### Esteróis

Nos sedimentos superficiais do CELMM foram encontrados 13 esteróis contendo entre 27 e 30 átomos de carbono (Tabela 2; Figura 1). As concentrações para o total de esteróis foram relativamente semelhantes nas lagoas Manguaba (97,4 ± 56,1 µg g<sup>-1</sup>) e Mundaú (71,6 ± 30,5 µg g<sup>-1</sup>). Um valor intermediário foi encontrado nos rios (45,2 ± 29,2 µg g<sup>-1</sup>) e nos canais as concentrações do total de esteróis foram baixas (7,71 ± 8,07 µg g<sup>-1</sup>), mas mesmo assim superiores à obtida na amostra de solo (3,7 µg g<sup>-1</sup>).

Os esteróis mais abundantes foram o 24-etilcolesta-5,22E-dien-3β-ol (29Δ<sup>5,22</sup>), 24-etilcolesta-5-en-3β-ol (29Δ<sup>5</sup>) e 24-metilcolesta-5-en-3β-ol (28Δ<sup>5</sup>), que são usualmente associados à produção por vegetais superiores, embora também sejam encontrados em alguns grupos de algas, particularmente fitoplâncton de água doce.<sup>11,35</sup> Juntos, esses três

Tabela 2. continuação

Estações	Canais entre as lagoas						Rios na bacia de drenagem				Solo de canal
	309	310	311	312	313	315	127	301	316	317	126
Características gerais <sup>a</sup>											
fração < 0,63 µm (%)	24	2,0	5,0	1,0	4,0	2,0	64	73	4,0	39	13
carbonatos (%)	12,8	5,4	4,8	3,3	1,8	14,8	4,6	5,6	2,8	3,0	1,2
COT (mg g <sup>-1</sup> )	8,2	0,3	1,7	0,4	0,2	2,5	13,6	24,3	25,0	27,8	10,0
NT (mg g <sup>-1</sup> )	1,0	<LQ	0,2	<LQ	<LQ	0,4	1,2	2,1	2,1	1,5	0,6
C/N (molar)	9,6	-	9,9	-	-	7,3	13,2	13,5	13,9	21,6	19,4
TLE (mg g <sup>-1</sup> )	0,8	0,20	0,61	0,13	0,60	0,85	0,72	1,4	1,2	1,5	0,7
Esteróis (µg g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>											
total	22,5	8,40	5,00	0,91	0,25	8,80	61,1	26,2	15,5	77,9	3,60
coprostanol	1,20	0,10	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,90	0,27	<LQ	0,29	<LQ
epicoprostanol	0,20	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,62	<LQ	<LQ	0,15	<LQ
27Δ <sup>5,22</sup>	0,30	0,16	0,15	<LQ	<LQ	0,19	0,23	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
27Δ <sup>5</sup>	3,20	0,34	0,55	0,22	0,19	1,10	4,40	1,00	0,55	1,50	0,34
28Δ <sup>5,22</sup>	0,92	0,62	0,71	0,33	<LQ	0,61	0,84	0,33	0,15	0,41	<LQ
28Δ <sup>5,24(28)</sup>	0,63	0,13	0,18	0,17	<LQ	0,95	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
28Δ <sup>5</sup>	2,80	0,41	0,68	0,17	<LQ	1,50	4,50	1,90	2,00	7,60	0,83
29Δ <sup>5,22</sup>	6,00	1,10	1,60	<LQ	<LQ	2,40	25,0	10,2	6,20	38,8	0,60
29Δ <sup>5</sup>	4,10	5,40	1,40	0,22	0,15	1,40	17,6	8,00	5,30	22,6	1,60
30Δ <sup>22</sup>	0,91	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,25	0,61	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
27Δ <sup>0</sup>	1,30	0,15	0,22	<LQ	<LQ	0,33	1,60	0,52	0,22	1,30	<LQ
28Δ <sup>0</sup>	0,62	0,19	0,16	<LQ	<LQ	0,26	1,40	1,20	0,40	2,30	0,17
29Δ <sup>0</sup>	0,41	0,17	0,19	<LQ	<LQ	0,18	1,50	2,90	0,81	3,10	0,27
Alcoóis (µg g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>											
Total	15,1	7,90	15,2	5,60	0,32	16,7	14,9	8,30	3,10	14,5	1,40
SCOH	2,80	0,38	0,69	0,35	<LQ	2,10	5,70	0,90	1,80	5,40	0,10
LCOH	0,76	0,43	0,49	<LQ	<LQ	<LQ	1,60	2,10	0,62	3,90	0,91
Fitol	11,5	7,10	14,0	5,30	0,30	14,6	7,60	5,30	0,70	5,50	0,40

<sup>a</sup> COT = carbono orgânico; NT = nitrogênio total; C/N = razão entre COT e NT; TLE = total de lipídios extraíveis. <sup>b</sup> símbolo aΔ<sup>b,c</sup> (a = número de átomos de carbono; b,c = posição da insaturação na cadeia hidrocarbônica) e representa: colest-5,22E-dien-3β-ol (27Δ<sup>5,22</sup>); colest-5-en-3β-ol (27Δ<sup>5</sup>; colesterol), 24-metilcolesta-5,22E-dien-3β-ol (28Δ<sup>5,22</sup>), 24-metilcolest-5,24(28)-dien-3β-ol (28Δ<sup>5,24(28)</sup>), 24-metilcolest-5-en-3β-ol (28Δ<sup>5</sup>), 24-etilcolesta-5,22E-dien-3β-ol (29Δ<sup>5,22</sup>), 24-etilcolest-5-en-3β-ol (29Δ<sup>5</sup>), 4α,23,24-trimetil-5α-colest-22-en-3β-ol (30Δ<sup>22</sup>), 5α-colestan-3β-ol (27Δ<sup>0</sup>; colestanol), 24-metil-5α-colestan-3β-ol (28Δ<sup>0</sup>) e 24-etil-5α-colestan-3β-ol (29Δ<sup>0</sup>). <sup>c</sup> alcoóis lineares: SCOH (cadeia curta; C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>) e LCOH (cadeia longa; C<sub>22</sub>-C<sub>32</sub>)

compostos representaram, na média, cerca de 60% do total de esteróis nos sedimentos das lagoas, dos canais e dos rios, e alcançaram 80% na amostra de solo. As maiores concentrações de 29Δ<sup>5,22</sup>, 29Δ<sup>5</sup> e 28Δ<sup>5</sup> foram medidas nos sedimentos de Manguaba, quase uma ordem de grandeza superior ao encontrado nos sedimentos dos canais.

O colest-5-en-3β-ol (27Δ<sup>5</sup>; colesterol) é geralmente o esterol mais abundante em sistemas aquáticos por ser ubíquo em zoo- e fitoplâncton,<sup>10</sup> mas no CELMM representou apenas 9,9 ± 6,3% do total de esteróis. É interessante observar a maior contribuição do 27Δ<sup>5</sup> nos sedimentos dos canais – onde chega a atingir 30% do total de esteróis na amostra 303, embora nessa amostra as concentrações de esteróis tenham sido as mais baixas de toda a área estudada (Tabela 2).

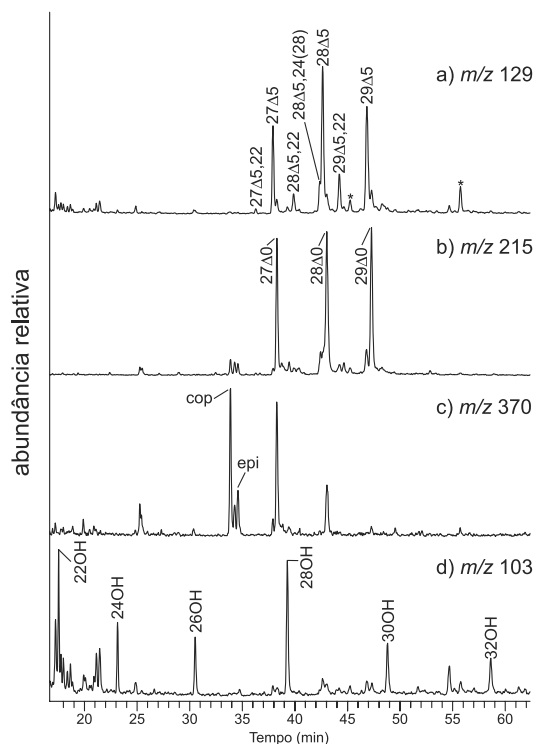
Os outros esteróis insaturados encontrados – colesta-5,22E-dien-3β-ol (27Δ<sup>5,22</sup>), 24-metilcolesta-5,22E-dien-3β-ol (28Δ<sup>5,22</sup>), 24-metilcolest-5,24(28)-dien-3β-ol (28Δ<sup>5,24(28)</sup>) e 4α,23,24-trimetil-5α-colest-22-en-3β-ol (30Δ<sup>22</sup>) –, produzidos por diferentes grupos de organismos fitoplanctônicos,<sup>10,11</sup> foram menos abundantes, com

percentuais médios entre 0,9 e 9,2% do total de esteróis.

O 5β-colestan-3β-ol (coprostanol) e o 5β-colestan-3α-ol (epicoprostanol), derivados de esgotos domésticos, representaram uma fração pequena dos esteróis, respectivamente de 1,3 ± 1,5 e 0,66 ± 0,92%. A maior concentração de coprostanol foi encontrada na estação 308, na lagoa Mundaú, sendo que em muitas estações da lagoa Manguaba, nos canais e na amostra de solo de canalial o coprostanol ficou abaixo do limite de detecção da metodologia. O relativo alto desvio-padrão no percentual médio da contribuição de epicoprostanol se deu pelos valores mais altos nas estações 102 e 104 (Manguaba) e por estar abaixo do limite de detecção em cerca de 50% das amostras analisadas.

Foram encontrados e quantificados três esteróis saturados [5α-colestan-3β-ol (27Δ<sup>0</sup>), 24-metil-5α-colestan-3β-ol (28Δ<sup>0</sup>) e 24-etil-5α-colestan-3β-ol (29Δ<sup>0</sup>)], com contribuição individual de cerca de 4% para o total de esteróis. Esses compostos podem ser associados à degradação bacteriana dos homólogos insaturados,<sup>36,37</sup> como será discutido em detalhes posteriormente.





**Figura 1.** Exemplo (amostra 303) de cromatogramas obtidos por CG/EM: (a)  $m/z$  129 para esteróis insaturados (triterpenóides não identificados marcados com \*); (b)  $m/z$  215 para esteróis saturados; (c)  $m/z$  370 para coprostanol (cop) e epicoprostanol (epi); (d)  $m/z$  103 para alcoóis de cadeia longa ( $C_{32}$  a  $C_{22}$  – 22OH a 32OH). Ver Tabela 1 para codificação dos esteróis

#### Alcoóis

Na fração de alcoóis, foram encontrados 10 compostos lineares e saturados, com cadeia de número par na faixa entre 14 e 32 átomos de carbono (14OH–32OH), além de fitol (Tabela 2). Os  $n$ -alcoóis com número ímpar de átomos de carbono não foram detectados na maioria das amostras (Figura 1), ou estiveram em concentrações muito próximas do limite de quantificação do método e, por isto, não foram considerados. O fitol foi o álcool mais abundante, com média de  $32,7 \pm 36,4 \mu\text{g g}^{-1}$ . O elevado desvio-padrão nas concentrações de fitol ocorreu devido aos valores nas lagoas (Mundaú e Manguaba), cerca de uma ordem de grandeza superiores ao encontrado nos canais, rios e solo. Embora não seja possível distinguir entre fitol livre e fitol ainda associado a moléculas preservadas de clorofila-*a*, uma vez que o protocolo analítico incluiu uma etapa de saponificação, as altas concentrações encontradas apontam para a presença significativa, nos sedimentos, de matéria orgânica “fresca” (recentemente produzida) e que ainda não foi totalmente alterada por processos microbianos.<sup>18,38</sup>

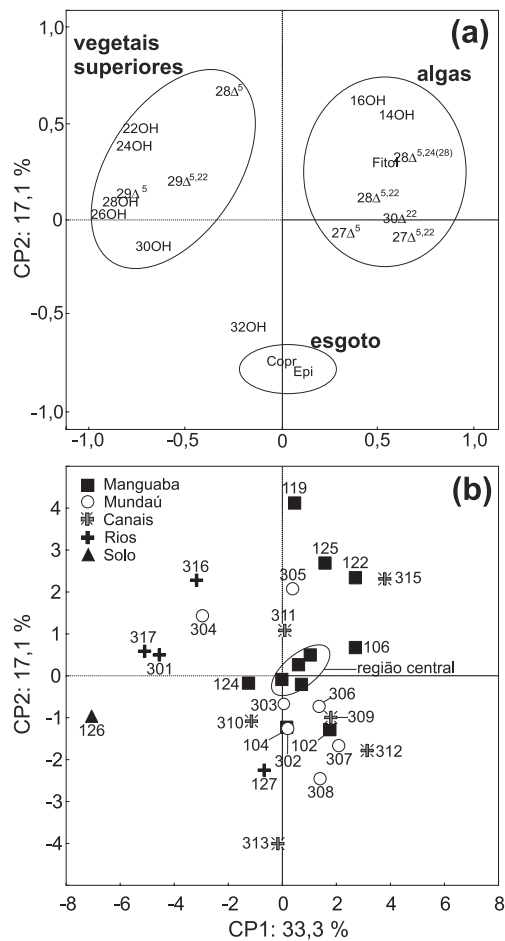
Entre os alcoóis lineares, os compostos de cadeia curta (14OH a 20OH; média =  $9,86 \pm 9,52 \mu\text{g g}^{-1}$ ) foram mais abundantes do que os  $n$ -alcoóis de cadeia longa (22OH a 32OH; média =  $3,60 \pm 2,81 \mu\text{g g}^{-1}$ ). O 16OH foi o principal  $n$ -álcool ( $41,6 \pm 15,4\%$  do total de  $n$ -alcoóis), com exceção na única amostra analisada de solo, onde predominaram o 22OH e o 28OH. Considerando-se apenas os  $n$ -alcoóis de cadeia longa, marcadores robustos de vegetação terrestre,<sup>17</sup> não houve predomínio entre compostos individuais. Esta distribuição difere da maior contribuição de 22OH encontrada por Costa e colaboradores<sup>25</sup> em amostras de material particulado do CELMM. Possivelmente, a diferença na distribuição de  $n$ -alcoóis no sedimento obtida no presente trabalho e a observada no material particulado por Costa e colaboradores<sup>25</sup> resulta do transporte diferenciado de restos

de plantas, ocasionado pela seleção hidrodinâmica de materiais com densidades distintas (p.ex., galhos, folhas, talos, etc.), embora essa hipótese necessite de confirmação através de estudo específico.

#### Origem da matéria orgânica através da análise estatística multivariada

A análise por componentes principais (ACP) foi usada para identificar os fatores dominantes que contribuíram para a variabilidade nas concentrações de esteróis e alcoóis. Os dois primeiros componentes principais (CPs) explicaram 50,4% da variância dos dados e permitiram confirmar a origem dos lipídios analisados (Figura 2a). No quadrante superior esquerdo, os esteróis  $29\Delta^{5,22}$  e  $29\Delta^5$  têm sua origem associada à contribuição de vegetais superiores, devido ao seu agrupamento com os alcoóis de cadeia longa (ver discussão anterior). Por outro lado, o  $28\Delta^5$  está um pouco afastado desse grupo, sugerindo que este esteroide tenha sua presença no sedimento influenciada pela produção fitoplanctônica,<sup>39</sup> sendo este um resultado consistente com o observado no material particulado em suspensão.<sup>25</sup> No quadrante superior direito ficaram agrupados os alcoóis de cadeia curta, os esteróis de origem planctônica e o fitol, sugerindo a contribuição de matéria orgânica de origem planctônica. O coprostanol e o epicoprostanol contribuíram negativamente no CP 2, caracterizando o aporte de esgotos domésticos.

Os resultados da ACP para as amostras (Figura 2b) permitiram, também, avaliar a influência espacial das diferentes fontes naturais



**Figura 2.** Projeções (rotação Quartimax) dos componentes principais (CP) 1 e 2 obtidos pela análise estatística multivariada. Em (a) estão as variáveis (ver Tabela 2 para códigos) e a indicação das fontes principais de matéria orgânica; em (b) estão as amostras, diferenciadas para os compartimentos (Manguaba, Mundaú, canais, rios e solo) amostrados no CELMM

e antrópicas de matéria orgânica para o CELMM. As amostras de solo (estação 126) e de rios (estações 301, 317 e 316) agruparam-se no quadrante representado pela contribuição de vegetais superiores e não apresentaram influência de matéria orgânica de origem algal. Apenas a amostra 127 (rio Paraíba do Meio) se posicionou próxima às demais estações com influência antrópica, devido à concentração de coprostanol ( $2,9 \mu\text{g g}^{-1}$ ) relativamente alta em comparação com outros compartimentos do CELMM.

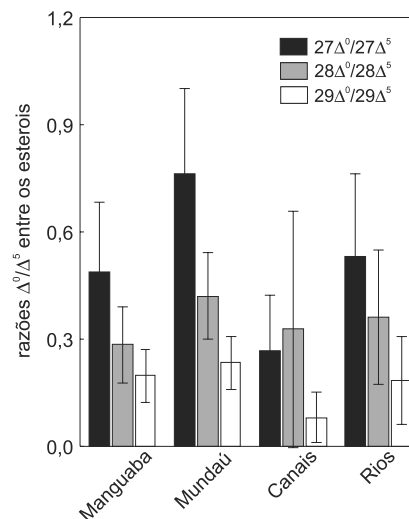
As estações nas duas lagoas apresentaram valores positivos no CP 1, com exceção das estações 124 e 304, mas foram separadas pelo CP 2. As estações na porção central da lagoa Manguaba (108, 110, 113 e 116) se posicionaram na parte central da Figura 2b, sugerindo que, apesar das maiores concentrações de esteróis associados ao aporte de vegetais superiores, a influência da produção fitoplanctônica é significativa para explicar a distribuição da matéria orgânica sedimentar. A influência da produção autóctona é, comparativamente, maior nas estações 119, 125 e 122, na porção inferior da lagoa Manguaba, mas nessas estações as concentrações de esteróis são menores do que nas outras áreas dessa lagoa (Tabela 2). Já a estação 124 tem maior influência de vegetais superiores, possivelmente pela descarga do rio Sumaúma, enquanto que as estações 102 e 104, com os maiores valores de coprostanol (Tabela 2) são influenciadas pelo aporte de esgoto associado à descarga do rio Paraíba do Meio, que é contaminado por esgoto (ver discussão acima).

Na lagoa Mundaú, a estação 304 apresentou uma maior influência de material terrígeno (quadrante superior esquerdo na Figura 2) e a estação 305 teve maior influência de matéria orgânica autóctona (quadrante superior direito na Figura 2). As demais estações desta lagoa apresentaram mistura de matéria orgânica sedimentar derivada da produção fitoplânctônica e de esgotos domésticos. De fato, a estação 308, com  $4,4 \mu\text{g g}^{-1}$  de coprostanol (Tabela 2), é a mais contaminada por esgotos domésticos, resultado da proximidade desta estação com a cidade de Maceió (Figura 1S, material suplementar). Em comparação com outros sistemas costeiros no Brasil, a contaminação fecal no CELMM é inferior a outros locais altamente impactados, como a Baía de Guanabara ( $0,33 \pm 105 \mu\text{g g}^{-1}$ ).<sup>16,40</sup> Por outro lado, é semelhante a outros locais com claros sinais de contaminação fecal, como o estuário do rio Capibaribe, no Recife/PE ( $0,52\text{-}7,30 \mu\text{g g}^{-1}$ ),<sup>41</sup> e supera o encontrado em regiões como a lagoa dos Patos/RS (máximo de  $0,92 \mu\text{g g}^{-1}$ ),<sup>42</sup> lagoa da Conceição em Florianópolis/SC (máximo de  $2,88 \mu\text{g g}^{-1}$ ),<sup>43</sup> e o estuário de Santos e São Vicente/SP ( $<0,01\text{-}1,55 \mu\text{g g}^{-1}$ ),<sup>14</sup> o que mostra que a contaminação fecal na lagoa Mundaú é um problema ambiental relevante. Este quadro é consistente com a elevada abundância e ocorrência de florações excessivas, em determinadas épocas do ano, de diatomáceas na lagoa Mundaú, que por sua vez foi associado ao elevado estado de eutrofização dessa lagoa.<sup>20</sup>

#### Avaliação do nível de degradação da matéria orgânica sedimentar

A razão entre os homólogos saturados (estanois) e insaturados (estenois) entre os esteróis permite avaliar o nível de degradação da matéria orgânica sedimentar, já que os compostos insaturados são reduzidos pela atividade microbiana, embora também possam ter origem biogênica.<sup>36</sup> No geral, a razão estanois/estenois varia entre 0,1 e 0,6 para matéria orgânica fresca e sem alteração microbiana na sua composição.<sup>44</sup> No CELMM foram avaliados 3 pares de estanois/estenois:  $27\Delta^0/27\Delta^5$ ,  $28\Delta^0/28\Delta^5$  e  $29\Delta^0/29\Delta^5$  (Figura 3). O decréscimo bem marcado entre as razões consideradas com o aumento do número de C na molécula dos esteróis está de acordo com a tendência geral de que os esteróis derivados de plâncton (no caso, o  $27\Delta^5$ ) sejam menos resistentes em comparação com esteróis derivados de plantas superiores (no caso, o  $29\Delta^5$ ).<sup>36,45</sup> O resultado das razões entre esta-

nois/estenois sugere que a fração da matéria orgânica derivada de produtores autóctonos (fitoplâncton das lagoas) é mais rapidamente degradada em comparação com a fração alóctona (vegetais superiores), que permanece inalterada – média da razão  $29\Delta^0/29\Delta^5 < 0,3$  em todos os compartimentos. Além disso, esse resultado pode explicar as maiores concentrações de  $28\Delta^5$ ,  $29\Delta^{5,22}$  e  $29\Delta^5$  nos sedimentos em comparação com os fitoesteróis ( $27\Delta^{5,22}$ ,  $27\Delta^5$ ,  $28\Delta^{5,22}$ ,  $28\Delta^{5,24(28)}$  e  $30\Delta^{22}$ ). No caso da razão  $27\Delta^0/27\Delta^5$ , alguns valores acima de 0,6 foram observados na lagoa Mundaú, e neste caso pode refletir a produção biogênica do  $27\Delta^0$ .



**Figura 3.** Razões (média  $\pm$  desvio-padrão) entre o somatório de esteróis saturados ( $27\Delta^0$ ,  $28\Delta^0$  e  $29\Delta^0$ ) e o somatório de esteróis homólogos insaturados ( $27\Delta^5$ ,  $28\Delta^5$  e  $29\Delta^5$ ) em cada compartimento do CELMM

#### CONCLUSÕES

Com base nas informações de esteróis e alcoóis, em conjunto com dados acessórios e a análise estatística multivariada, foi possível caracterizar a influência dos aportes naturais e antrópicos para o total de matéria orgânica sedimentar nos diversos compartimentos do CELMM da seguinte forma:

- os sedimentos dos rios contêm matéria orgânica derivada principalmente de aportes de vegetação superior, embora no rio Paraíba do Meio a contaminação por esgotos domésticos seja relevante;
- os sedimentos lamosos das lagoas Manguaba e Mundaú são enriquecidos em matéria orgânica, ao contrário dos canais, que apresentam sedimentos arenosos e empobrecidos em matéria orgânica;
- na lagoa Manguaba, a matéria orgânica sedimentar apresenta mistura de material autóctono e alóctono, principalmente na sua região central. Na porção ao sul desta lagoa, a contribuição de produção autóctona aumenta em comparação com as demais estações. Além disso, a contaminação fecal em Manguaba é incipiente, com exceção das estações próximas à desembocadura do rio Paraíba do Meio;
- na lagoa Mundaú, há maior influência da matéria orgânica autóctona e os sedimentos apresentam contaminação fecal moderada, principalmente nas proximidades da cidade de Maceió;
- a avaliação da degradação bacteriana com base nas razões entre estenois e estanois sugere que a matéria orgânica autóctona é mais extensivamente degradada, resultando no maior acúmulo da fração alóctona nos sedimentos do CELMM.

#### MATERIAL SUPLEMENTAR

Disponível gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na

forma de arquivo PDF, com acesso livre, apresenta-se o mapa com as estações de coleta no CELMM (Figura 1S).

## AGRADECIMENTOS

Este estudo foi realizado com financiamento obtido no projeto POLCAMAR (processo n. 590002-2005-8) realizado dentro do convênio CNPq-MCT-BMBF de cooperação Brasil-Alemanha. Os autores agradecem ao Dr. P. R. P. Medeiros (LABMAR-UFAL) pelo apoio e disponibilização de infraestrutura para realização das coletas, às Drs. N. Brandini e E. Santos (UFF) pelo processamento inicial das amostras, assim como todos os outros pesquisadores e alunos, do Brasil e da Alemanha, que contribuíram para a realização do projeto. B. Knoppers e R. S. Carreira são bolsistas PQ do CNPq.

## REFERÊNCIAS

- Kjerfve, B.; *Coastal lagoons processes*, Elsevier: Amsterdam, 1994.
- Knoppers, B. A.; Carmouze, J. P.; Moreira-Turcq, P. F. Em *Environmental geochemistry of coastal lagoons systems*; Knoppers, B. A.; Bidone, E. D.; Abraão, J. J., eds.; UFF: Niterói, 1999.
- Hedges, J. I.; Keil, R. G.; *Mar. Chem.* **1995**, *49*, 81.
- Knoppers, B. A.; Kjerfve, B. Em *Estuaries of South America*; Perillo, G.; Cintian-Piccolo, C.; Cintrón, P.; eds.; Spring-Verlag: Berlin, 1999.
- Bianchi, T. S.; Canuel, E. A.; *Org. Geochem.* **2001**, *32*, 451; Volkman, J. K.; Revill, A. T.; Holdsworth, D. G.; Fredericks, D.; *Org. Geochem.* **2008**, *39*, 689.
- Hobbie, J. E.; *Estuarine Science - a synthetic approach to research and practice*, Island Press: Covelo, 2000.
- Volkman, J. K.; Revill, A. T.; Bonham, P. I.; Clementson, L. A.; *Org. Geochem.* **2007**, *38*, 1039.
- Shi, W.; Sun, M.-Y.; Molina, M.; Hodson, R. E.; *Org. Geochem.* **2001**, *32*, 453; Canuel, E. A.; Zimmerman, A. R.; *Estuaries* **1999**, *22*, 980; Goñi, M. A.; Voulgaris, G.; Kim, Y. H.; *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **2009**, *85*, 273; Countway, R. E.; Canuel, E. A.; Dickhut, R. M.; *Org. Geochem.* **2007**, *38*, 365; McKee, B. A.; Aller, R. C.; Allison, M. A.; Bianchi, T. S.; Kineke, G. C.; *Cont. Shelf Res.* **2004**, *24*, 899.
- McCallister, S. L.; Bauer, J. E.; Ducklow, H. W.; Canuel, E. A.; *Org. Geochem.* **2006**, *37*, 454.
- Volkman, J. K. Em *Handbook of Environmental Chemistry*; Volkman, J. K., ed.; Springer: Berlin, 2006, vol. 2, cap. 2.
- Volkman, J. K.; Barret, S. M.; Blackburn, S. I.; Mansour, M. P.; Sikes, E. L.; Gelin, F.; *Org. Geochem.* **1998**, *29*, 1163.
- Waterson, E. J.; Canuel, E. A.; *Org. Geochem.* **2008**, *39*, 422; Zimmerman, A. R.; Canuel, E. A.; *Limnol. Oceanogr.* **2002**, *47*, 1084; Schmidt, F.; Hinrichs, K.-U.; Elvert, M.; *Mar. Chem.* **2010**, *118*, 37.
- McCalley, D. V.; Cooke, M.; Nickless, G.; *Water Res.* **1981**, *15*, 1019; Brown, R. C.; Wade, T. L.; *Water Res.* **1984**, *18*, 621.
- Martins, C. C.; Ferreira, J. A.; Taniguchi, S.; Mahiques, M. M.; Bicego, M. C.; Montone, R. C.; *Mar. Pollut. Bull.* **2008**, *56*, 1359.
- Shah, V. G.; Hugh Dunstan, R.; Geary, P. M.; Coombes, P.; Roberts, T. K.; von Nagy-Felsobuki, E.; *Water Res.* **2007**, *41*, 3691; Readman, J. W.; Fillmann, G.; Tolosa, I.; Bartocci, J.; Mee, L. D.; *Mar. Pollut. Bull.* **2005**, *50*, 310; Isobe, K. O.; Tarao, M.; Zakaria, M. P.; Chiem, N.; Minh, L. Y.; Takada, H.; *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 4497; Eganhouse, R. P.; Sherblom, P. M.; *Mar. Environ. Res.* **2001**, *51*, 51; Leeming, R.; Ball, A.; Ashbolt, N.; Nichols, P.; *Water Res.* **1996**, *30*, 2893; Jeng, W.-L.; Han, B. C.; *Mar. Pollut. Bull.* **1994**, *28*, 494.
- Carreira, R. S.; Wagener, A. L. R.; Readman, J. W.; *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **2004**, *60*, 587.
- Jeng, W.-L.; Lin, S.; Kao, S.-J.; *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **2003**, *50*, 1179; Saliot, A.; Parrish, C. C.; Sadouni, N.; Bouloubassi, I.; Fillaux, J.; Cauwet, G.; *Mar. Chem.* **2002**, *79*, 242; Xu, Y.; Jaffe, R.; *Mar. Environ. Res.* **2007**, *64*, 666; Treignier, C.; Derenne, S.; Saliot, A.; *Org. Geochem.* **2006**, *37*, 1170; Vogts, A.; Moossen, H.; Rommerskirchen, F.; Rullkötter, J.; *Org. Geochem.* **2009**, *40*, 1037.
- Rontani, J.-F.; Volkman, J. K.; *Org. Geochem.* **2003**, *34*, 1.
- Sun, M.-Y.; Wakeham, S. G.; Aller, R. C.; Lee, C.; *Mar. Chem.* **1998**, *62*, 157.
- Melo-Magalhães, E. M.; Medeiros, P. R. P.; Lira, M. C. A.; Koenig, M. L.; Moura, A. N.; *Braz. J. Biology* **2009**, *69*, 271; Magalhães, E. M. M.; Koenig, M. L.; Sant'Anna, C. L.; *Hoehnea* **2004**, *31*, 73.
- Plano de Ação e manejo integrado do complex estuarino-lagunar de Mundaú-Manguaba, Alagoas; Agência Nacional de Águas: Brasília, 2006.
- Souza, W. F. L.; Machado, E. C.; Knoppers, B. A. Em *Estuarine systems of the Latin American region (Regional Workshop V) and estuarine systems of the Arctic region: carbon, nitrogen and phosphorus fluxes - LOICZ Reports and Studies n.23*; Camacho-Ibar, V.; Dupra, V.; Wulff, F.; Smith, S. V.; Marshall Crossland, J. I., Crossland, C. J., eds.; LOICZ: Texel, 2002, cap. 5.
- Maioli, O. L. G.; Rodrigues, K. C.; Knoppers, B. A.; Azevedo, D. A.; *Org. Geochem.* **2010**, *41*, 966.
- Azevedo, D. A.; Silva, T. R.; Knoppers, B. A.; Schulz-Bull, D.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1096.
- Costa, T. L. F.; Araujo, M. P.; Knoppers, B. A.; Carreira, R. S.; *Aquat. Geochem.* **2011**, *17*, 1.
- Maioli, O. L. G.; Rodrigues, K. C.; Knoppers, B. A.; Azevedo, D. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1543; Maioli, O. L. G.; Rodrigues, K. C.; Knoppers, B. A.; Azevedo, D. A.; *Microchem. J.* **2010**, *96*, 172.
- Oliveira, A. M.; Kjerfve, B.; *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **1993**, *37*, 575.
- Wolf, L.; Schwalger, B.; Knoppers, B. A.; Silva, L. A. F. S.; Medeiros, P. R. P.; Pollehne, F.; *Braz. J. Microbiology* **2010**, *41*, 890.
- Muller, G.; *Methods in Sedimentary Petrology*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung: Stuttgart, 1967.
- Hedges, J. I.; Stern, J. H.; *Limnol. Oceanogr.* **1984**, *29*, 657.
- Carreira, R. S.; Wagener, A. L. R.; Fileman, T.; Readman, J.; Macko, S. A.; Veiga, A.; *Mar. Chem.* **2002**, *79*, 207.
- Kamal-Eldin, A.; Määttä, K.; Toivo, J.; Lampi, A.-M.; Piironen, V.; *Lipids* **1998**, *33*, 1073.
- Yunker, M. B.; Belicka, L. L.; Harvey, H. R.; Macdonald, R. W.; *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* **2005**, *52*, 3478.
- Meyers, P. A.; *Org. Geochem.* **1997**, *27*, 213; Bianchi, T. S.; Mitra, S.; McKee, B. A.; *Mar. Chem.* **2002**, *77*, 211.
- Volkman, J. K.; *Org. Geochem.* **2005**, *36*, 139; Zimmerman, A. R.; Canuel, E. A.; *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **2001**, *53*, 319.
- Wakeham, S. G.; Canuel, E. A. Em ref. 10, cap. 6.
- Sun, M.-Y.; Wakeham, S. G.; *J. Mar. Res.* **1999**, *57*, 357.
- Grossi, V.; Hirschler, A.; Raphael, D.; Rontani, J. F.; De Leeuw, J. W.; Bertrand, J. C.; *Org. Geochem.* **1998**, *29*, 845; Marchand, D.; Marty, J.-C.; Miquel, J.-C.; Rontani, J.-F.; *Mar. Chem.* **2005**, *95*, 129.
- Rampen, S. W.; Abbas, B. A.; Schouten, S.; Damste, J. S. S.; *Limnol. Oceanogr.* **2010**, *55*, 91.
- Santos, E. S.; Carreira, R. S.; Knoppers, B. A.; *Braz. J. Oceanogr.* **2008**, *56*, 97; Cordeiro, L. G.; Carreira, R. S.; Wagener, A. L. R.; *Org. Geochem.* **2008**, *39*, 1097; Costa, R. L.; Carreira, R. S.; *Braz. J. Oceanogr.* **2005**, *53*, 157.
- Fernandes, M. B.; Sicre, M.-A.; Cardoso, J. N.; Macedo, S. J.; *Sci. Total Environ.* **1999**, *231*, 1.
- Martins, C. C.; Fillmann, G.; Montone, R. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 106.
- Mater, L.; Alexandre, M. R.; Hansel, F. A.; Madureira, L. A. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 725.
- Wakeham, S. G.; *Nature* **1989**, *342*, 787; Nishimura, M.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, *46*, 423; Sun, M.-Y.; Wakeham, S. G.; *Org. Geochem.* **1998**, *28*, 773.
- Canuel, E. A.; Martens, C. S.; *Org. Geochem.* **1993**, *20*, 563.